

Universidade de Lisboa

Faculdade de Ciências
Departamento de Geologia



CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS DA MURALHA
TARDO – ROMANA DE *OLISIPO*

Luís Filipe dos Santos de Almeida

Projecto de Investigação
Mestrado em Geologia Aplicada
Especialização em Geologia de Engenharia

2015

Universidade de Lisboa

Faculdade de Ciências

Departamento de Geologia



CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS DA MURALHA
TARDO – ROMANA DE *OLISIPO*

Luís Filipe dos Santos de Almeida

Projecto de Investigação orientado por:
Professora Doutora Isabel Maria Baptista Moitinho de Almeida
Doutor António Manuel dos Santos Silva

Mestrado em Geologia Aplicada
Especialização em Geologia de Engenharia

2015

RESUMO

No âmbito do Projecto Integrado de Estudo e Valorização da “Cerca Velha” de Lisboa, promovido pela Câmara Municipal de Lisboa desde o ano de 2009, foram realizadas várias intervenções arqueológicas que permitiram comprovar que o traçado deste equipamento defensivo remonta à época romana (Séculos I e finais do III – IV d. C.).

Na sequência daquelas intervenções, que possibilitaram um levantamento rigoroso da estrutura tardo-romana de *Olisipo* (denominação romana da actual cidade de Lisboa) de cronologia correlacionável com finais do séc. III – IV d. C., foi realizado um trabalho de caracterização de argamassas daquela estrutura, integrado no curso de mestrado em Geologia Aplicada leccionado na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa e em parceria com o Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC).

Deste trabalho resultou a caracterização daqueles materiais construtivos visando a interpretação construtiva tipo-tecnológica, o esclarecimento de eventuais proveniências da matéria-prima utilizada e a análise do actual estado de conservação da estrutura nos locais amostrados, identificando potenciais factores de degradação.

A caracterização de argamassas históricas é um tema amplamente estudado, com abordagens metodológicas multidisciplinares que se enquadra nos trabalhos de investigação programada do LNEC. A metodologia utilizada compreendeu as caracterizações granulométrica, mineralógica, térmica, química, petrográfica, física, mecânica e microestrutural, recomendadas por aquele Laboratório.

O trabalho contribuiu para o aumento do conhecimento das técnicas ancestrais de construção, numa perspectiva de aplicação de soluções no âmbito de obras de reabilitação, conservação e restauro do património histórico-arquitectónico.

Palavras-chave:

Argamassa, cal, agregado, muralha, caracterização

ABSTRACT

Under the Integrated Project for Study and Valorization of the "Cerca Velha" (Old Rampart) of Lisbon, Portugal, sponsored by the City Hall of Lisbon and taking place since the year 2009, there were several archaeological excavations done that allowed checking the layout of this defensive equipment back to Roman times (1st century AD and the end of the 3rd to 4th century AD.).

These interventions enabled a complete mapping of the late Roman *Olisipo*'s defensive wall (Roman name given to the city of Lisbon) correlated with the end of the 3rd century to 4th century AD. A characterization of mortars from that large structure was carried out as part of a Master's degree thesis in Applied Geology awarded by the Faculty of Science, University of Lisbon, in partnership with LNEC, the national civil engineering laboratory.

This work resulted in the characterization of those construction materials in order to pursue an interpretation for standard construction technologies and to clarify any sources of raw materials used, as well as to analyze the current *status quo* by means of construction state of conservation in the collection sites, identifying potential degradation factors.

The characterization of historical mortars is a widely studied matter, with multidisciplinary methodological approaches that fits LNEC's planned research work. The methodology included particle size, mineralogical, thermal, chemical, petrographic, physical, mechanical and microstructural characterizations recommended by that Laboratory.

The present work contributed to increase the knowledge of the ancestral techniques in a perspective of solution applications in the context of rehabilitation works, conservation and restoration of historical and architectural heritage.

Keywords:

Mortar, lime, aggregate, wall, characterization

AGRADECIMENTOS

Manifesto a minha gratidão para com os meus orientadores científicos, Professora Doutora Isabel Moitinho de Almeida e Doutor António Santos Silva, pelo incentivo, interesse, disponibilidade e aconselhamento demonstrados ao longo deste trabalho.

Agradeço ao Núcleo de Materiais Metálicos do Departamento de Materiais do LNEC e à sua equipa, sem excepção, que me acolheu, acompanhou e prestou o auxílio necessário à execução da campanha experimental, disponibilizando os meios e os esclarecimentos devidos; de um modo particular às técnicas de laboratório Luzia Barracha e Ana Paula Menezes.

À equipa do Núcleo de Revestimentos e Isolamentos do Departamento de Edifícios do LNEC e em particular à sua chefe Eng^a Maria do Rosário Veiga, manifesto o meu agradecimento pelo acolhimento e colaboração. À Eng^a Ana Rita Santos agradeço o constante acompanhamento, apoio na realização dos ensaios e discussão dos resultados.

Ao Centro de Arqueologia de Lisboa manifesto o meu agradecimento, em particular aos arqueólogos Dra. Manuela Leitão e Dr. Vasco Leitão, por me terem possibilitado o acesso às estruturas arqueológicas e fornecido as amostras, assim como todas as informações necessárias à contextualização dos sítios. A sua colaboração foi ímpar e sem ela este trabalho não teria sido possível. Agradeço ainda ao arqueólogo Dr. Nuno Mota pela sua disponibilidade e esclarecimentos prestados no âmbito das intervenções da Rua Norberto de Araújo.

Ao Laboratório HERCULES, da Universidade de Évora, particularmente à Professora Doutora Patrícia Moita e ao Professor Doutor José Mirão agradeço a disponibilização do equipamento de contagem de pontos para a realização da análise petrográfica modal.

À Professora Doutora Lúcia Martins, do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, agradeço o auxílio na validação de algumas observações petrográficas.

A todos aqueles que não figuram nesta pequena lista e que solidariamente contribuíram para que este trabalho fosse realizado, quer do ponto de vista institucional, quer do ponto de vista pessoal, agradeço genuinamente.

As últimas palavras destinam-se à minha família pela constante presença, em particular às minhas filhas e de um modo muito especial à pessoa que esteve sempre e generosamente a meu lado durante tempos tão exigentes. A ela – minha esposa Sofia Almeida – agradeço sem a certeza de que algum dia poderei retribuir da mesma forma.

À pessoa que na memória jamais fenecerá, pela sua força, entrega e resiliência, dedico esta dissertação, a qual muito gostaria de ter visto terminado. À minha mãe, Maria Alice, o meu para sempre obrigado.

ÍNDICE GERAL

RESUMO	iii
ABSTRACT	v
AGRADECIMENTOS	vii
ÍNDICE GERAL	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xvi
PREÂMBULO	xvii
CAPÍTULO I – ENQUADRAMENTO E OBJECTIVOS DA DISSERTAÇÃO	1
1. Introdução	3
2. Objectivos da dissertação	4
3. Organização e estrutura da dissertação	4
CAPÍTULO II – ESTADO DO CONHECIMENTO	5
1. Emprego de argamassas na construção e suas propriedades	7
1.1. Síntese histórica	7
1.2. Argamassas e seus constituintes	9
1.2.1. As argamassas de cal	10
1.2.2. Agregados – Aspectos gerais	11
1.2.3. A Cal como Ligante aéreo e hidráulico	12
1.2.3.1. A cal aérea	13
1.2.3.2. A cal hidráulica	15
1.2.4. O Traço da argamassa	16
2. A caracterização de argamassas antigas e causas de degradação	17
2.1. Desenvolvimento e metodologia	17
2.2. Causas e agentes de degradação	18
CAPÍTULO III – DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	21
1. A Muralha Tardo-Romana de <i>Olisipo</i>	23
1.1. Enquadramento geográfico e geológico	23
1.2. Enquadramento histórico-arqueológico e arquitectónico	26
1.2.1. Arco Escuro	26
1.2.2. Casa dos Bicos	26
1.2.3. Arco de Jesus	27
1.2.4. Rua de S. João da Praça	27
1.2.5. Pátio da Senhora de Murça	27
1.2.6. Rua Norberto de Araújo	28
2. Amostragem	29
3. Metodologia experimental e procedimentos aplicados	31
3.1. Descrição macroscópica e registo fotográfico	36
3.2. Caracterização granulométrica	36
3.3. Caracterização mineralógica	38
3.4. Caracterização térmica e química	40

3.4.1.	Análise termogravimétrica e térmica diferencial	41
3.4.2.	Resíduo insolúvel e determinação do teor em sílica solúvel por gravimetria	43
3.4.3.	Sulfatos. Determinação do teor por gravimetria	44
3.4.4.	Espectrofotometria de absorção atômica. Determinação do teor em álcalis	46
3.4.5.	Cloretos. Determinação do teor por potenciometria directa	48
3.5.	Caracterização petrográfica	51
3.5.1.	Análise petrográfica modal por contagem de pontos	54
3.6.	Caracterização microestrutural	57
3.7.	Caracterização física	59
3.7.1.	Absorção de água por capilaridade	59
3.7.2.	Determinação da massa volumica aparente e da porosidade aberta	61
3.8.	Caracterização mecânica	63
3.8.1.	Avaliação das características mecânicas por ultra-sons	63
3.8.2.	Resistência à compressão em amostras irregulares	64
CAPÍTULO IV – APRESENTAÇÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS		67
1.	Caracterização granulométrica	69
1.1.	Observação das fracções granulométricas à lupa binocular	71
2.	Caracterização mineralógica	74
3.	Caracterização térmica e química	76
3.1.	Análise termogravimétrica e térmica diferencial	76
3.2.	Análise química	78
4.	Caracterização petrográfica	82
4.1.	Análise petrográfica modal por contagem de pontos	91
5.	Caracterização física e mecânica	94
6.	Caracterização microestrutural	100
7.	Composição simplificada das argamassas	108
8.	Traços das argamassas	110
CAPÍTULO V – APRECIACÃO GLOBAL DOS RESULTADOS		113
CAPÍTULO VI – CONSIDERAÇÕES FINAIS		119
1.	Conclusões	123
2.	Desenvolvimentos futuros	124
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		127
ANEXOS		137
ANEXO I – Elementos gráficos e localização das amostras		139
ANEXO II – Registo fotográfico e descrição macroscópica das amostras		151
ANEXO III - Caracterização mineralógica (Difractogramas)		157
ANEXO IV – Caracterização térmica (Termogramas)		167

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Porosidade aberta	12
Figura 2 - Porosidade fechada	12
Figura 3 – O ciclo da cal	15
Figura 4 - Projecção da cartografia geológica sobre imagem aérea da zona entre a Baixa e a Colina de S. Jorge, Lisboa (cartografia adaptada de Almeida, 1986 e de Pais, et al., 2006b), com implantação do traçado da Cerca Velha proposto por Vieira da Silva (Silva, 1939).	25
Figura 5 – Representação dos locais intervencionados sobre imagem aérea da zona entre a Baixa e a Colina de S. Jorge, Lisboa, com implantação do traçado da Cerca Velha proposto por Vieira da Silva (Silva, 1939).	29
Figura 6 – Fluxo geral de trabalhos empregue na caracterização das argamassas (continua em figura 7). [adaptado de Veiga et. al., 2001].....	33
Figura 7 – Fluxo geral de trabalhos empregue na caracterização das argamassas (continuação). [adaptado de Veiga et. al., 2001].....	34
Figura 8 – Ataque com HCl (14%) a frio [a]) e filtragem a vácuo do resíduo insolúvel [b])	37
Figura 9 – Coluna de peneiros instalada sobre agitador para separação mecânica das fracções granulométricas	37
Figura 10 – Procedimento utilizado na caracterização granulométrica	38
Figura 11 – Procedimento utilizado na caracterização mineralógica por difractometria de raios X.....	39
Figura 12 – Difractómetro de raios X, PHILIPS X'PERT	40
Figura 13 – Termobalança SETARAM TGA92	43
Figura 14 – Procedimento de filtragem [a), b) e c]) e evaporação total para a precipitação de sílica solúvel [d]).	45
Figura 15 – Espectrofotómetro de chama Shimadzu AA-6300	48
Figura 16 – Equipamentos utilizados na determinação da potenciometria directa	48
Figura 17 – Fluxo de procedimentos aplicados na análise química por via húmida	51
Figura 18 – Preparação de lâminas delgadas. Fluxo de trabalho	53
Figura 19 – Preparação de lâminas delgadas. Corte [a)], impregnação de amostras [b)] e desgaste [c), d)]	53
Figura 20 – Gráfico para estimativa do erro na contagem de pontos. (<i>n</i>) - número total de pontos quantificados numa amostra; (<i>P</i>) – percentagem, em volume, obtida para um determinado componente. O erro relativo é lido na linha a traço interrompido (verde), no ponto de intersecção de <i>n</i> e <i>P</i> , e o desvio padrão, no intervalo de confiança de 95%, é lido na linha sólida (Adaptado de Van der Plas & Tobi, 1965).	55
Figura 21 – Microscópio petrográfico LEICA DM 2500P com contador de pontos PELCON acoplado	57
Figura 22 – Microscópio electrónico de varrimento JEOL 6400 [a)] e câmara de recobrimento das amostras para análise ao MEV/EDS [b)]......	59
Figura 23 – Absorção de água por capilaridade. Conjunto composto por cesto, tela geotêxtil e amostra seca em contacto com água	61
Figura 24 – Ensaio para determinação da massa volúmica aparente e porosidade aberta	61

Figura 25 – Fluxo de procedimentos para determinação da absorção de água por capilaridade e para a determinação da massa volúmica aparente e porosidade aberta	62
Figura 26 – Registo dos tempos de transmissão das ondas ultra-sónicas	64
Figura 27 – Aplicação de argamassa de confinamento [a)] e ensaio de resistência à compressão. Célula de compressão [b)] e máquina de ensaios mecânicos EQE 89 [c)]	65
Figura 28 – Fluxo de procedimentos para avaliação das características mecânicas por ultra-sons e para a determinação da resistência à compressão	66
Figura 29 – Curvas granulométricas das amostras analisadas	70
Figura 30 – Fracções granulométricas das amostras do Arco Escuro e da Casa dos Bicos observadas à lupa binocular	71
Figura 31 – Fracções granulométricas das amostras do Arco de Jesus e da Rua de S. João da Praça observadas à lupa binocular	72
Figura 32 – Fracções granulométricas das amostras do Pátio da Sra. de Murça e da Rua Norberto de Araújo observadas à lupa binocular	73
Figura 33 – Relação percentual de perdas de massa por análise térmica	78
Figura 34 – Teores em carbonato de cálcio determinados por análise térmica	78
Figura 35 – Comparação de teores em resíduo insolúvel obtido através de ataque com HCl e de ataque com HNO ₃	80
Figura 36 – Teores em sílica solúvel	80
Figura 37 – Resultados combinados de teores em cloretos, sulfatos e álcalis (Na ₂ O _{equivalente})	81
Figura 38 – Aspectos petrográficos da amostra AE1 em nicóis cruzados	82
Figura 39 – Aspectos petrográficos da amostra AE2 em nicóis cruzados [a), b) e d)] e em nicóis paralelos [c)]	83
Figura 40 – Aspectos petrográficos da amostra CDB1 em nicóis cruzados	84
Figura 41 – Aspectos petrográficos da amostra CDB2 em nicóis cruzados	84
Figura 42 – Aspectos petrográficos da amostra ADJ1 em nicóis cruzados	85
Figura 43 – Aspectos petrográficos da amostra ADJ2 em nicóis cruzados	86
Figura 44 – Aspectos petrográficos da amostra SJP1 em nicóis cruzados	87
Figura 45 – Aspectos petrográficos da amostra SJP2 em nicóis cruzados	88
Figura 46 – Aspectos petrográficos da amostra PSM1 em nicóis cruzados	88
Figura 47 – Aspectos petrográficos da amostra PSM2 em nicóis cruzados	89
Figura 48 – Aspectos petrográficos da amostra RNA1 em nicóis cruzados	90
Figura 49 – Representação da frequência dos constituintes por contagem de pontos	92
Figura 50 – Diagrama triangular representando a relação entre as frequências relativas de agregados, poros e matriz/ligante obtidas por contagem de pontos	94
Figura 51 – Curvas de absorção de água. Representação da média dos dois ensaios	96
Figura 52 – Curvas de evaporação de água. Representação da média dos dois ensaios	96
Figura 53 – Relação entre coeficientes de capilaridade por contacto	97
Figura 54 – Rectas de tendência para cálculo da velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas e respectivas equações	97

Figura 55 – Módulo de Elasticidade e velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas.....	98
Figura 56 – Resistência à compressão	98
Figura 57 – Imagens de MEV [a) e b)] e microanálise elemental (EDS) [1 e 2]. Aspectos gerais da amostra AE1 com ocorrência de aluminossilicatos de cálcio (espectros EDS)	100
Figura 58 – Imagens de MEV e microanálise elemental (EDS) da amostra AE1; a) Pormenor do ligante constituído maioritariamente por carbonatos de cálcio; b) Zona com cristais de hábito acicular de silicatos e aluminossilicatos de cálcio.....	101
Figura 59 – Imagens de MEV da amostra AE1; a) Pormenor da alteração de um grão de quartzo no centro da estampa; b) Vestígios de colonizações biológicas	101
Figura 60 – Imagens de MEV [a) e b)] e microanálise elemental (EDS) [1 e 2] da amostra CDB2; 1 – Feldspato alcalino recoberto com gel amorfo rico em cálcio; 2 – Zona de interface entre ligante e agregado (removido) com provável ocorrência de produto de reacção pozolânicas	102
Figura 61 – Imagens de MEV da amostra CDB2; a) Pormenor da porosidade e ocorrência de gel amorfo rico em cálcio em torno de agregado; b) Microfissura e gel amorfo com evidência de cristalização de carbonatos em estágio inicial	102
Figura 62 – Imagens de MEV [a) e b)] e microanálise elemental (EDS) [1 e 2] da amostra CDB2; a) Vestígios de colonização biológica; b) Aspecto geral do ligante; 1 – Carbonatos de cálcio; 2 – Espectro EDS de b), onde ocorre ligante rico em cálcio com possíveis impurezas associadas à origem	103
Figura 63 – Imagens de MEV [a) e b)] e microanálise elemental (EDS) [1] da amostra ADJ1; a) Preenchimento de poro com cristais bastonados; b) Pormenor de a); 1 – Carbonatos de cálcio.....	104
Figura 64 – Imagens de MEV [a) e b)] e microanálise elemental (EDS) [1 e 2] da amostra ADJ1; a) microestrutura de zona de interface de agregado (removido) onde se formou silicato de cálcio; b) Pormenor de a); 1 – Silicatos de cálcio; 2 – Carbonatos (zona de reacção entre carbonatos e silicatos).....	104
Figura 65 – Imagens de MEV e microanálise elemental (EDS) da amostra ADJ1; a) e b) Fosfato de cálcio (associado a ocorrência de osso).....	105
Figura 66 – Imagens de MEV da amostra ADJ2; a) Aspecto geral do ligante sobre agregado silicioso; b) Pormenor de uma concha	106
Figura 67 – Imagens de MEV [a) e b)] e microanálise elemental (EDS) [1 e 2] da amostra ADJ2; a) Aspecto geral do ligante cobrindo agregados; b) Vários agregados; 1 – Gel amorfo rico em cálcio; 2 – Feldspato alcalino	106
Figura 68 – Imagens de MEV [a) e b)] e microanálise elemental (EDS) [1] da amostra ADJ2; a) Agregado silicioso com cobertura de gel amorfo apresentando fendas de retracção; b) Aspecto da microestrutura do ligante; 1 – Carbonatos de cálcio	107
Figura 69 – Imagens de MEV da amostra ADJ2; a) Vestígios de colonização biológica; b) Quartzo apresentando indícios de corrosão por reacção com gel amorfo.....	107
Figura 70 – Diagrama triangular representando a relação entre as proporções de agregados, fracção solúvel e ligante calcítico, por contexto construtivo, procedentes da composição simplificada	110
Figura I. 1 – Intervenção arqueológica no Arco Escuro. Alçado da Sondagem 1 com a localização das amostras (Desenho arqueológico da autoria de Vasco Vieira e Vasco Leitão)	141
Figura I. 2 – Intervenção arqueológica no Arco Escuro. Vista geral da Sondagem 1.....	141
Figura I. 3 – Intervenção arqueológica na Casa dos Bicos. Plano da Sondagem 1 com a localização das amostras (Desenho arqueológico da autoria de Vasco Vieira e Victor Filipe)	142
Figura I. 4 – Intervenção arqueológica na Casa dos Bicos. Vista geral da Sondagem 1	143

Figura I. 5 – Intervenção arqueológica na Casa dos Bicos. Alçado da Sondagem 3 com a localização das amostras (Desenho arqueológico da autoria de Vasco Vieira e Victor Filipe)	143
Figura I. 6 – Intervenção arqueológica na Casa dos Bicos. Vista geral do pano de muralha tardo-romana localizado na Sondagem 3 assente no substrato geológico	144
Figura I. 7 – Intervenção arqueológica na Casa dos Bicos. Pormenor da base da muralha, de onde foi recolhida a amostra de argamassa CDB3 no topo dos elementos arquitectónicos reaproveitados	144
Figura I. 8 – Intervenção arqueológica no Arco de Jesus. Plano da Sondagem 1 com a localização das amostras (Desenho arqueológico da autoria de Vasco Vieira e Vasco Leitão)	145
Figura I. 9 – Intervenção arqueológica no Arco de Jesus. Alçado da Sondagem 1 com a localização das amostras (Desenho arqueológico da autoria de Vasco Vieira e Vasco Leitão)	145
Figura I.10 – Intervenção arqueológica no Arco de Jesus. Vista geral da Sondagem 1	146
Figura I.11 – Intervenção arqueológica na Rua de S. João da Praça. Alçado da Sondagem 1 com a localização das amostras (Desenho arqueológico da autoria de Vasco Vieira e Vasco Leitão).....	146
Figura I.12 – Intervenção arqueológica na Rua de S. João da Praça. Vista do Alçado da Sondagem 1	147
Figura I.13 – Intervenção arqueológica no Pátio da Sra. de Murça. Alçado da Sondagem 1 com a localização das amostras (Desenho arqueológico da autoria de Fernando Madeira e Vasco Leitão)	147
Figura I.14 – Intervenção arqueológica na Rua Norberto de Araújo. Plano final da Sondagem 1 com a localização da amostragem (Adaptado de Carvalhinhos & Mota, 2013).....	148
Figura I.15 – Intervenção arqueológica na Rua Norberto de Araújo. Perfil Sul da Sondagem 1 com a localização da amostragem (Adaptado de Carvalhinhos & Mota, 2013).....	148
Figura I. 16 – Intervenção arqueológica na Rua Norberto de Araújo. Vista do interior da Sondagem 1 (Carvalhinhos & Mota, 2013). A amostra RNA1 foi recolhida na estrutura sobre a qual está colocada a régua de escala.	149
Figura II.1 - Amostra AE1 (núcleo da Muralha).....	153
Figura II. 2 – Amostra AE2 (junta de silhares)	153
Figura II.3 – Amostra CDB1 (núcleo da Muralha)	153
Figura II.4 – Amostra CDB2 (núcleo da Muralha)	153
Figura II.5 – Amostra CDB3 (junta de silhares)	154
Figura II.6 – Amostra CDB4 (junta de silhares)	154
Figura II.7 – Amostra ADJ1 (embasamento).....	154
Figura II.8 – Amostra ADJ2 (núcleo da Muralha).....	154
Figura II.9 – Amostra SJP1 (embasamento).....	155
Figura II.10 – Amostra SJP2 (junta de silhares)	155
Figura II.11 – Amostra PSM1 (embasamento).....	155
Figura II.12 – Amostra PSM2 (junta de silhares)	155
Figura II. 13 – Amostra RNA1 (embasamento).....	156
Figura III. 1 – Difractogramas das fracções global e fina da amostra AE1	159
Figura III. 2– Difractogramas das fracções global e fina da amostra AE2	159
Figura III. 3 – Difractogramas das fracções global e fina da amostra CDB1	160
Figura III. 4 – Difractogramas das fracções global e fina da amostra CDB2	160

Figura III. 5 – Difractogramas das fracções globais das amostras CDB3 e CDB4	161
Figura III. 6 – Difractogramas das fracções global e fina da amostra ADJ1	161
Figura III. 7 – Difractogramas das fracções global e fina e fina glicolada da amostra ADJ1	162
Figura III. 8 – Difractogramas das fracções global e fina da amostra ADJ2	162
Figura III. 9 – Difractogramas das fracções global e fina da amostra SJP1	163
Figura III. 10 – Difractogramas das fracções global e fina da amostra SJP2	163
Figura III. 11 – Difractogramas das fracções global e fina da amostra PSM1	164
Figura III. 12 – Difractogramas das fracções global e fina da amostra PSM2	164
Figura III. 13 – Difractogramas das fracções global e fina da amostra RNA1	165
Figura IV. 1 – Registo ATG/DTG/ATD da fracção global da amostra AE1	169
Figura IV. 2 – Registo ATG/DTG/ATD da fracção global da amostra AE2	169
Figura IV. 3 – Registo ATG/DTG/ATD da fracção global da amostra CDB1	170
Figura IV. 4 – Registo ATG/DTG/ATD da fracção global da amostra CDB2	170
Figura IV. 5 – Registo ATG/DTG/ATD da fracção global da amostra ADJ1	171
Figura IV. 6 – Registo ATG/DTG/ATD da fracção global da amostra ADJ2	171
Figura IV. 7 – Registo ATG/DTG/ATD da fracção global da amostra SJP1	172
Figura IV. 8 – Registo ATG/DTG/ATD da fracção global da amostra SJP2	172
Figura IV. 9 – Registo ATG/DTG/ATD da fracção global da amostra PSM1	173
Figura IV. 10 – Registo ATG/DTG/ATD da fracção global da amostra PSM2	173
Figura IV. 11 – Registo ATG/DTG/ATD da fracção global da amostra RNA1	174

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de Ligantes	9
Tabela 2 - Principais fenómenos de degradação (adaptado de Almeida, 2008)	19
Tabela 3 – Relação de amostras. Localização e seus contextos	30
Tabela 4 – Listagem de amostras e respectivos ensaios realizados	35
Tabela 5 – Densidades dos principais constituintes de argamassas	56
Tabela 6 – Teores de resíduo insolúvel, por classes granulométricas, obtidos após ataque com HCl (14%)	69
Tabela 7 – Composição mineralógica qualitativa obtida por DRX	74
Tabela 8 – Perdas de massa, teor em carbonato de cálcio e índice de hidraulicidade (i_H).	77
Tabela 9 – Resultados da análise química. Teores percentuais (em % mássica) dos constituintes das amostras e respectivos desvios padrão (σ).....	79
Tabela 10 – Análise petrográfica modal. Contabilização de pontos e quociente ligante/agregado (F) [RILEM, 2000; 2001].....	91
Tabela 11 – Análise petrográfica modal por contagem de pontos. Frequências relativas dos constituintes (% em volume).	91
Tabela 12 – Resultados dos ensaios de absorção capilar	95
Tabela 13 – Resultados dos ensaios de porosidade aberta e massa volúmica aparente	95
Tabela 14 – Resultados da caracterização mecânica	95
Tabela 15 – Composição simplificada das argamassas (% mássica)	109
Tabela 16 – Traço das argamassas (relações ponderais)	111
Tabela 17 – Síntese da caracterização das argamassas com base nos resultados obtidos	119
Tabela III.1 – Correspondência entre notações e respectivos compostos cristalinos.....	165

PREÂMBULO

Sob a égide da carta de Atenas, redigida em 1931, assistiu-se a uma transformação progressiva no pensamento sobre a funcionalidade das cidades. Passou igualmente a reconhecer-se a responsabilidade colectiva de proteger os monumentos e os sítios monumentais de avultado interesse histórico para as gerações futuras. Os princípios básicos, estabelecidos num âmbito internacional a partir do qual cada país se responsabilizaria pela sua aplicação no panorama das suas próprias cultura e tradições, previa a aplicação de boas práticas de conservação e restauro, como uma forma de consciencialização dos valores humanos na preservação do património comum.

Viria esta Carta a ser a pedra basilar e catalisadora de outros manifestos que se lhe seguiram durante o séc. XX, retomando os mesmos pressupostos, articulando-os com o papel dos vários agentes que actuam sobre o estudo e salvaguarda do património cultural, artístico e edificado histórico, como herança inestimável a preservar com a maior autenticidade possível.

Desta forma, foi no segundo Congresso Internacional de Arquitectos e Técnicos de Monumentos Históricos, reunido em Veneza em 1964 (ICOMOS, 1965), que se aprovaram alguns dos princípios que viriam a definir as boas práticas de actuação no que concerne à valorização e conservação do património material. A conservação e restauro dos monumentos constituem, segundo o documento, uma disciplina que recorre à colaboração de todas as ciências e de todas as técnicas que possam contribuir para o estudo e salvaguarda do património monumental, incluindo tanto a obra de arte como o testemunho histórico. Quanto ao restauro, foi definido ainda que qualquer operação deveria ter um carácter excepcional, destinando-se a conservar e revelar os valores estéticos e históricos, baseando-se no respeito pelas substâncias antigas utilizadas na construção, ou seja, pela sua antiguidade e autenticidade.

Como resposta a estes anseios, tem sido crescente a preocupação em aplicar práticas correctas, o que torna muitas vezes a conservação e restauro numa tarefa de grande complexidade, requerendo uma exigente e fundamental estratégia de diagnóstico e investigação até à intervenção final.

O estudo de argamassas antigas, como parte integrante de estruturas históricas não foge a esta regra, tendo merecido ao longo de largas décadas um enfoque especial no que à conservação e restauro dizem respeito. À semelhança de outros materiais construtivos, o estudo destes materiais assumiram particular interesse a partir do momento em que as técnicas construtivas industriais assumiram um papel de sobreposição às técnicas tradicionais de construção, muitas vezes desproporcionadas e desadequadas em termos de compatibilização de materiais de substituição.

É no ensejo de procurar soluções que permitam a requalificação e recuperação do conhecimento, muitas vezes empírico, do fabrico destes materiais e das técnicas construtivas tradicionais, que se encontra espaço de desenvolvimento de largo espectro científico visando a transversalidade multidisciplinar articulada com a realidade histórica e arquitectónica do património para a preservação do legado histórico, que é cultural e material.

CAPÍTULO I – ENQUADRAMENTO E OBJECTIVOS DA DISSERTAÇÃO

1. Introdução

Nas últimas décadas o estudo dos materiais construtivos assumiu um elevado interesse por várias ordens de razões, essencialmente culturais e económicas. A importância estratégica no estudo e salvaguarda do património histórico edificado tem resultado numa produção de informação muito completa quer ao nível da sua caracterização histórico-arqueológica, quer ao nível da caracterização detalhada do seu estado de conservação.

Uma das características fundamentais do estudo e caracterização de argamassas antigas prende-se com a necessidade de fundamentar a aplicação de argamassas compatíveis na reparação das estruturas que apresentam um diagnóstico de degradação.

A caracterização de argamassas antigas tem fornecido, claramente, indícios para a avaliação do estado e dos processos de degradação das estruturas que lhes estão interessadas. É neste contexto que o trabalho ora apresentado se integra, numa lógica multidisciplinar.

Desde 2009 que o Serviço de Arqueologia (recentemente designado Centro de Arqueologia de Lisboa), sediado no Departamento de Património Cultural da Direcção Municipal de Cultura da Câmara Municipal de Lisboa, tem realizado uma série de intervenções no âmbito do Projecto Integrado de Estudo e Valorização da “Cerca Velha” de Lisboa.

Os trabalhos realizados permitiram comprovar que o traçado deste equipamento defensivo, conhecido desde o século XI, remonta à época romana (Séculos I e finais do III – IV d. C.). Na maior parte dos casos as intervenções levadas a cabo foram realizadas através de escavações de sondagens arqueológicas pontuais que, terminado o registo e amostragem dos elementos, foram colmatadas utilizando uma estratégia de minimização de impactos arqueológicos.

Na sequência daquelas intervenções, foi proposto pelo autor a elaboração de uma dissertação no âmbito do mestrado em Geologia Aplicada, da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL), cujo tema se insere nas linhas de investigação do referido Serviço, da Câmara Municipal de Lisboa, e dos Núcleos de Materiais Metálicos do Departamento de Materiais e de Revestimentos e Isolamentos do Departamento de Edifícios, do Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), o qual acolheu o autor no âmbito da sua co-orientação científica.

As amostras recolhidas, cuja informação cronológica foi transmitida oralmente pelos responsáveis das intervenções, são contemporâneas da época tardo-romana (finais do séc. III – IV d. C.), com excepção de uma amostra proveniente do embasamento de uma torre de cronologia alto-imperial (séc. I a II d. C.), recolhida na Rua Norberto de Araújo, nº 29. Embora não se insira cronologicamente no lote das restantes, considerou-se pertinente realizar a sua caracterização no âmbito deste trabalho, de modo a proporcionar a mesma abordagem metodológica em amostras de épocas construtivas diferentes.

Metodologicamente assente na utilização de um conjunto alargado de técnicas de análise físico-química, esta proposta de tese situa-se numa área profundamente multidisciplinar, de fronteira entre as Geociências, a Engenharia dos Materiais e a Arqueologia da Arquitectura.

2. Objectivos da dissertação

Inserida no âmbito do mestrado em Geologia Aplicada da FCUL com especialização em Geologia de Engenharia, os trabalhos desenvolvidos visaram o estudo composicional de argamassas maioritariamente provenientes da muralha tardo-romana de *Olisipo* (denominação da urbe romana para a actual Lisboa), cujos objectivos adiante se enumeram:

- 1 – Caracterização composicional, visando a interpretação construtiva tipo-tecnológica com determinação das especificidades e diferenças funcionais entre argamassas empregues nas distintas zonas da muralha;
- 2 – Esclarecer eventuais proveniências da matéria-prima utilizada e sua relação com a fixação das populações tendo em conta a disponibilidade de recursos;
- 3 – Analisar o actual estado de conservação da estrutura nos locais amostrados, identificando potenciais factores de degradação, e
- 4 – Promover um aporte significativo de informações de molde a corroborar os dados cronológicos das estruturas, contribuindo para o aumento do conhecimento das técnicas ancestrais de construção, numa perspectiva de aplicação de soluções no âmbito de obras de reabilitação, conservação e restauro do património.

Respondendo à necessidade da aplicação de técnicas analíticas avançadas para o conhecimento destes objectivos fundamentais, a proposta experimental proporcionou a abordagem multidisciplinar orientada para a realização de uma caracterização muito completa das argamassas estudadas.

3. Organização e estrutura da dissertação

Este documento divide-se genericamente em seis capítulos e quatro anexos.

Para além do presente capítulo introdutório, será abordado no segundo a temática do estado do conhecimento relativo à caracterização de argamassas históricas. O terceiro capítulo aborda a temática do desenvolvimento experimental e a metodologia empregue. Os resultados serão apresentados, interpretados e globalmente apreciados no quarto e no quinto capítulo, respectivamente. O sexto e último capítulo versará sobre as conclusões e propostas de desenvolvimentos futuros.

CAPÍTULO II – ESTADO DO CONHECIMENTO

1. Emprego de argamassas na construção e suas propriedades

1.1. Síntese histórica

É conhecida a utilização primitiva de materiais argilosos misturados com água nas construções de abrigos. Possivelmente com a utilização do fogo, no Paleolítico, os efeitos do calor nas propriedades das argilas e dos calcários permitiriam a descoberta das características aglutinantes destes materiais em contacto com a água.

Indícios arqueológicos apontam para a utilização da cal em algumas zonas da actual Turquia que remontam a um período entre 12000 a 5000 a.C (Miller, 1999; Elsen, 2006). Boynton, 1980 e Zacharopoulou, 1998, referem casos concretos de utilização da cal que datam de 4000 a.C.

A presença de cal em revestimentos presentes nas câmaras e nas juntas de blocos calcários em algumas pirâmides egípcias apontam também para a sua utilização e para o conhecimento do seu fabrico (Cowan, 1977).

A utilização da cal com propriedades hidráulicas na Grécia Antiga, relacionada com a utilização de cinzas vulcânicas (associadas aos materiais piroclásticos que ocorrem nesta zona vulcanicamente activa), oportunamente utilizadas na confecção de argamassas, teria sido largamente utilizada no desenvolvimento das construções portuárias. O Grego Teofrasto (Séc. III a. C.) descreve a utilização de cal viva na execução de alvenarias: “ (...) a cal é utilizada na construção, sendo espalhada pela pedra (...) Os operários depois de a picarem e de lhe deitarem um pouco de água, remexem-na com paus, pois não podem fazê-lo com as mãos por causa do calor” (Ribeiro & Lopes, 2007). O próprio Vitruvius elogia na sua conhecida obra “*Tratado de Architectura*” as argamassas feitas pelos Gregos: “nem a água as dissolvia, nem as ondas as quebravam” (Alvarez, 2007; Coelho et al., 2009).

As primeiras grandes aplicações da cal, no actual conceito de geotecnia, remontam à civilização Romana, nomeadamente com o objectivo de estabilizar os terrenos sobre os quais se aplicaria um ligante de fixação das lajes às plataformas por onde passavam algumas das suas vias.

No desenvolvimento dos ligantes, o uso de certas rochas vulcânicas que eram adicionadas à argamassa, permitiu a descoberta que aquelas lhe conferiam propriedades hidráulicas. Vitruvius (séc.I a. C.) e Plínio (séc.I d. C.) atestaram, na sua altura, a utilização de argamassas com aquelas características.

A actividade vulcânica do Vesúvio contribuiu fortemente para a utilização de pozolanas naturais para o fabrico de argamassas romanas. Contudo os Romanos já conheciam a influência das pozolanas artificiais, não estando por isso as suas obras condicionadas à abundância local de pozolanas naturais. Vitruvius refere a este propósito: “a utilização de cerâmica cozida em forno, moída e passada em crivo”, no sentido da obtenção de argamassas resistentes e duráveis (Margalha, 2008; Coelho et al., 2009).

A partir do final do Império Romano e durante a Idade Média o uso de argamassas à base de cal irá vulgarizar-se. Com o domínio árabe na Península Ibérica assistiu-se à introdução de argamassas à base de gesso (Alvarez et al., 2005), o que permitiu, em conjunto com a cal, reduzir a retracção associada à cal e aumentar o baixo tempo de presa associada ao gesso. Utilizavam-se ainda nas argamassas aditivos à base de gorduras animais e vegetais.

As técnicas e métodos construtivos que se baseavam na aplicação de argamassas de cal sofreram poucas alterações durante um largo período de tempo, até que a revolução industrial conduziu a um desenvolvimento e melhoramento das metodologias de transformação dos materiais que resultou num fabrico corrente de novos materiais de construção, em particular do cimento Portland, mas também de outros ligantes hidráulicos artificiais.

A necessidade de construir em espaços voltados para o mar e em ambientes fluviais promoveu várias experiências levadas a cabo por diversos autores que culminaram na descoberta de novos ligantes hidráulicos. No séc. XVIII, o engenheiro britânico John Smeaton (1756-1790), responsável pela construção de uma estrutura sólida para o Farol Eddystone na costa da Cornualha, em Inglaterra, desenvolveu inúmeras experiências com argamassas em água doce e salgada, tendo descoberto um cimento à base de calcário, que, com uma determinada proporção de argila, endurecia debaixo de água. Na verdade não passava de uma argamassa romana melhorada. Seguiu-se Parker (1796), que fabricou um produto obtido pela cozedura a temperatura moderada de cais provenientes de calcários com elevado teor em argila, muito ricos em sílica e alumina (Tébar, 1998).

No entanto, o desconhecimento das causas de hidraulicidade das argamassas perdurou até ao séc. XIX. Em 1812, Collet-Descotils, professor francês da École des Mines, de Paris, descobriu que a cozedura de calcários siliciosos provocava a dissolução da sílica e a sua combinação com a cal, conferindo-lhe propriedades hidráulicas. Graças a esta descoberta, Louis Vicat (1830), eminente engenheiro civil francês, demonstrou existir uma relação entre as características hidráulicas das argamassas e a presença de argila nos calcários que seriam sujeitos à calcinação para a produção da cal, ou ainda através da junção de pozolanas na cal aérea. Vicat concluiu que as cais hidráulicas provinham de calcários argilosos e provou que o fabrico de cais hidráulicas podia ser obtido pela mistura dos calcários com uma proporção conveniente de argila (reacção entre a cal e a sílica e a alumina da argila).

Em 1830, o inglês Joseph Aspdin regista a patente do processo de fabrico de um ligante hidráulico intitulada *“uma melhoria nos modos de produção de uma pedra artificial”*, cujo método consistia em juntar proporções bem definidas de calcário e argila, efectuando a sua cozedura a temperaturas elevadas. A este material chamou-se cimento Portland. O nome deriva da ilha britânica de Portland, cujas rochas apresentavam uma coloração semelhante ao produto resultante após moído.

Em 1844, Isaac Johnson, pioneiro britânico da indústria de produção do cimento Portland, determinou as primeiras regras que permitiam calcular as misturas das

matérias-primas e simultaneamente estabeleceu o controlo científico de todo o processo de fabrico.

A descoberta do cimento Portland trouxe o declínio da utilização da cal na construção. Este novo ligante endurecia mais rapidamente, o que permitia o encurtamento dos prazos das obras e, além disso, apresentava desempenhos mecânicos muito superiores aos das argamassas à base de cal (Coelho et al., 2009).

Não obstante a eficiência aparente destes novos materiais, adensou-se uma lacuna na transmissão dos conhecimentos relativos ao emprego de argamassas de cal na construção. O desconhecimento que ainda se verifica tem originado algumas polémicas em torno do comportamento destes ligantes, principalmente na recuperação de edifícios históricos.

1.2. Argamassas e seus constituintes

A argamassa, produto resultante da mistura de pelo menos um ligante com agregado e água pode ser definida como todo e qualquer material com propriedades aglutinantes. Às argamassas podem, contudo, adicionar-se certos elementos que irão favorecer determinadas características da pasta. Inserem-se, neste caso, os adjuvantes ou as adições, de que são exemplo as pozolanas.

Os ligantes são produtos utilizados para ligar ou aglomerar outros materiais granulares, por exemplo as areias. Estes materiais, com o tempo, modificam a sua estrutura química e contribuem para o endurecimento da pasta.

Os agregados têm uma forte influência no comportamento das argamassas. Há vários factores, como, a dureza, a forma dos grãos, a granulometria, a mineralogia e a porosidade que afectam o comportamento da argamassa. A origem e o estado de limpeza da areia afectam igualmente as características da argamassa. A areia funciona como o esqueleto da argamassa que ganha coesão pela ligação dos seus grãos ao ligante, pelo que, a qualidade do agregado é fundamental no comportamento global da pasta (Margalha, 2011). Muito embora mantenham, na generalidade, a sua composição química verificou-se que, ao longo dos tempos, podem ocorrer reacções químicas entre a sílica da areia e o óxido de cálcio, quando se tratam de argamassas de cal.

Apresentam-se em seguida na tabela 1, os três tipos de ligantes segundo Coutinho, 1988.

Tabela 1 – Tipos de Ligantes

Hidráulicos	Aéreos	Orgânicos
Amassados com água, formam uma pasta cujo endurecimento se dá apenas pela reacção química entre o pó e a água. Além de endurecerem ao ar, podem mesmo imersos atingir essas características.	Não podem endurecer dentro de água. Dependem do CO ₂ atmosférico para os transformar em carbonatos.	Incluem-se os hidrocarbonetos e resinas sintéticas.

As pozolanas, ou adições minerais, são materiais que não têm características de ligantes por si só mas que, combinados com a cal à temperatura ambiente e na presença da água, formam compostos insolúveis estáveis que possuem as propriedades dos ligantes (Margalha, 2011).

As pozolanas são materiais que se caracterizam por apresentarem um elevado teor de sílica e/ou alumina em forma reactiva. A reactividade pozolânica, isto é, a capacidade de o material se combinar com o hidróxido de cálcio, é uma propriedade bastante complexa e que está dependente da sílica e alumina não se apresentarem num elevado grau de cristalinidade.

Em relação às pozolanas de origem natural, provenientes de cinzas vulcânicas ou de argilas cozidas naturalmente pela lava incandescente, Vitruvius (80 a. C. – 15 a. C.) mencionava na sua época que estas alteravam as características das argamassas.

As pozolanas podem ter ainda origem artificial, como é o caso dos fragmentos cerâmicos introduzidos nas argamassas, que em época romana eram já utilizados. Actualmente, das pozolanas de origem artificial constam as cinzas volantes (resíduos da combustão da hulha e da lignite), as escórias de alto-forno (subproduto da produção do aço), a sílica de fumo (subproduto da indústria do silício) ou mesmo as argilas calcinadas (como o metacaulino).

A utilização de materiais pozolânicos em argamassas de cal aérea tem sido observada ao longo dos tempos. Têm como finalidade aumentar a resistência mecânica e a hidráulica, assim como a durabilidade das argamassas.

1.2.1. As argamassas de cal

À parte de outro tipo de argamassas, por exemplo aquelas nas quais se utilizam principalmente materiais argilosos como ligante e outros materiais ligantes com características hidráulicas, como é o caso do cimento Portland, neste trabalho centremo-nos nas argamassas de cal, que tiveram uma ampla utilização e distribuição na construção de edifícios antigos. J. P. Adam afirma que em época romana a cal aérea era o principal ligante das argamassas (Adam, 1989).

O advento da revolução industrial proporcionou o desenvolvimento e aperfeiçoamento das técnicas de produção e de transformação da matéria-prima. O fabrico de novos materiais construtivos, principalmente de ligantes hidráulicos artificiais, como o cimento Portland, produziu uma substancial e progressiva substituição das argamassas de cal aérea simples ou misturada (aditivada) com pozolanas ou gesso, que até ao séc. XVIII eram os principais ligantes utilizados. Os custos de produção industrial de ligantes hidráulicos, nomeadamente o cimento, passaram a ser mais competitivos, registando-se um incremento do seu uso.

A aplicação quase massiva dos ligantes hidráulicos relegou para segundo plano a utilização da cal aérea, simples ou aditivada, provocando uma lacuna na transmissão dos conhecimentos relativos ao seu emprego tradicional na construção. Esta situação, aliás duradoura, tem originado algumas discussões em torno do comportamento dos

ligantes artificiais em intervenções de recuperação de edifícios históricos, ou em termos de soluções de compatibilização de materiais de substituição.

A emergente consciencialização para a necessidade de preservar o património histórico-arquitectónico devolvendo-lhe a sua originalidade através de correctas acções de recuperação, tem possibilitado o recurso cada vez mais crescente a técnicas e a materiais antigos, particularmente aquelas que decorrem da utilização de cal aérea, ganhando cada vez mais importância pela constatação da durabilidade desses mesmos tipos materiais em estruturas antigas, muitas vezes milenares.

1.2.2. Agregados – Aspectos gerais

Numa argamassa a fracção de agregados influencia de forma significativa a estrutura porosa do material endurecido. A maior parte dos agregados utilizados enquadram-se na classe granulométrica das areias, podendo estas ter variadas proveniências.

A morfologia das partículas dos agregados desempenha um papel extremamente importante no comportamento da argamassa, afectando a aderência da pasta de ligante ao agregado, a sua trabalhabilidade e a compacidade. De igual modo a forma do agregado é decisiva no valor da sua superfície específica, influenciando neste caso a quantidade de água para a amassadura e eventualmente as variações no comportamento da argamassa (Coutinho, 1997). Coutinho, 1997, refere ainda que a dimensão das partículas tem grande influência no comportamento da argamassa e na sua estrutura porosa.

De acordo com estudos anteriores que apontam para um melhor desempenho de areias com granulometria variada (mais extensa), verifica-se que a mistura das areias mais finas com as mais grosseiras contribui para um melhor arranjo, reduzindo a porosidade (ou índice de vazios), permitindo uma melhoria em alguns parâmetros, como são os casos dos acréscimos nas resistências à flexão, à compressão e, em algumas misturas, a diminuição da capilaridade (Margalha et al, 2007; Rato, 2006).

Em areias extraídas em areeiros ocorre frequentemente argila. A sua presença numa argamassa poderá ser prejudicial, uma vez que dificulta o contacto entre os grãos de areias com o ligante, impedindo uma boa aderência, resultando numa diminuição de resistência (Margalha et al, 2007). Porém, os finos não argilosos, nomeadamente os siliciosos e carbonatados, podem transmitir uma melhor coesão e maior trabalhabilidade às argamassas (Veiga et al., 2007).

Quanto aos poros, em condições normais de fabrico e durante o processo de endurecimento das argamassas, estes podem ser ocupados por ar, água ou vapor de água. Quando interligados, formam uma rede contínua de vazios a qual se denomina de porosidade aberta (cf. figura 1), ou podem apresentar-se dispersos, sem conexões entre si, correspondendo assim à porosidade fechada (cf. figura 2) [Freitas et. al., 2008].

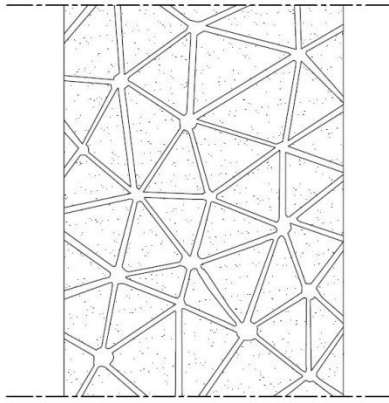


Figura 1 - Porosidade aberta
(adaptado de Freitas et al., 2008)

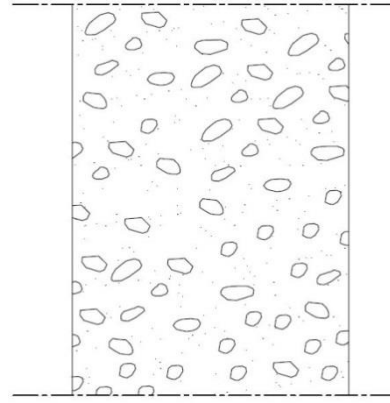


Figura 2 - Porosidade fechada
(adaptado de Freitas et al., 2008)

Na fracção de agregados pode ainda estar contido outro tipo de materiais que conferem características pozolânicas, como é o caso de fragmentos de cerâmica comum, observáveis em algumas argamassas antigas, inclusivamente do período romano (e.g. Almeida & Almeida, 2007).

1.2.3. A Cal como Ligante aéreo e hidráulico

As rochas carbonatadas são as principais matérias-primas utilizadas para a obtenção da cal. Do extenso leque de rochas carbonatadas, são sobretudo os calcários, constituídos maioritariamente por CaCO_3 , os mais abundantes. Em associação com os carbonatos, os calcários podem possuir maior ou menor quantidade de argila, dependendo da sua génese. Ainda que possam ocorrer outros minerais do grupo das argilas, a Ilite parece ser a mais comum (Pettijohn, 1975), por ser o mineral argiloso mais resistente, podendo manter-se no conteúdo das vasas carbonatadas. Consoante a presença de argilas nestas litologias, os calcários podem ser puros ou conterem quantidades variáveis de argila.

A cozedura dos calcários puros dá origem ao CaO , que constitui a cal aérea. A cozedura ou calcinação de calcários margosos, ou de outros litótipos mais argilosos, dá origem a cals mais ou menos hidráulicas, conforme o teor em argila.

A cal foi o ligante mais utilizado ao longo dos tempos no assentamento de alvenarias e em revestimentos. Com o aperfeiçoamento das técnicas que desenvolveram os ligantes hidráulicos recentes, mais resistentes e adaptados à construção de elementos estruturais, a cal foi sendo preterida.

As propriedades e o comportamento das argamassas podem ser definidos pelo intervalo cujos limites correspondem ao uso da cal aérea, por um lado, e do cimento Portland por outro. Com características intermédias, existem as argamassas de cal aérea e componentes pozolânicos, cal hidráulica e bastarda com ligantes mistos (resultado da mistura de ligantes aéreos e hidráulicos [Rodrigues, 2004]) [Botas, 2008].

1.2.3.1. A cal aérea

A cal aérea é obtida a partir de calcários com teor de impurezas inferior a 5%. A cal aérea é constituída principalmente por óxido de cálcio (CaO) ou hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), endurecendo lentamente ao ar por reacção com o dióxido de carbono atmosférico (IPQ, 2011). A cal aérea não ganha presa dentro da água, uma vez que não possui propriedades hidráulicas. Apresenta-se na forma de cal viva ou de cal hidratada e pode ser de origem cálcica ou dolomítica.

Este tipo de cal obtém-se através da cozedura de calcários a uma temperatura variável entre os 800°C e os 1000°C, situando-se normalmente nos 900°C (Margalha, 2011).

Após a calcinação ou cozedura dos calcários, obtém-se por decomposição do carbonato de cálcio o óxido de cálcio (CaO), também designado de cal viva, e o dióxido de carbono que é libertado.

Segundo a norma NP EN 459 – 1 (IPQ, 2011), as cals vivas são cals aéreas que consistem em óxido de cálcio (ou magnésio) produzido por calcinação da rocha calcária (ou dolomítica) e que produzem uma reacção exotérmica quando em contacto com a água.

A temperatura a que se dá a decomposição do carbonato de cálcio pode ser mais baixa, dependendo da quantidade de magnésio presente na rocha.

A cal viva é um produto muito instável, necessitando de ser hidratado. Esta hidratação é designada por extinção da cal viva e pode realizar-se por imersão ou por aspersão com água. Em presença da água, o óxido de cálcio transforma-se em hidróxido de cálcio, libertando calor.



(1)

A capacidade da cal viva se hidratar, ou vulgarmente “se apagar” e posteriormente reagir com o CO₂ da atmosfera, através do processo designado por carbonatação, depende das condições térmicas a que foi sujeita no forno e da própria matéria-prima de base (Boynton, 1980). Esta capacidade varia e designa-se por reactividade da cal.

A cal viva reactiva, será tanto melhor quanto mais recentemente tiver sido calcinada e for constituída por fragmentos leves. A cal viva pouco cozida é constituída por fragmentos mais pesados, e é muitas vezes identificada em argamassas antigas onde actua como agregado (nódulos de cal), assim com a cal pouco hidratada, interferindo na estrutura porosa.

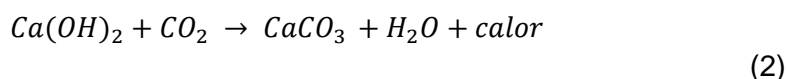
O hidróxido de cálcio (portlandite) resultante da reacção de hidratação é vulgarmente designado de cal apagada, cal extinta ou cal hidratada. O processo de extinção da cal

produz desagregação com efervescência e calor (que pode levar a temperaturas superiores a 100°C).

Existem várias formas de hidratação da cal. A hidratação desenvolve-se frequentemente por imersão ou aspersão com água (Faria, 2004, Coutinho, 2006). Quando a extinção se faz por aspersão com água, obtém-se a cal apagada em pó. Através de imersão, obtém-se uma pasta aquosa que pode ser reservada e conservada para futura aplicação, desde que não ocorra contacto com o ar.

A extinção da cal influencia a sua qualidade podendo alterar a dimensão média das suas partículas. Por exemplo, está demonstrado que uma extinção mais prolongada favorece o desenvolvimento dos cristais de portlandite (Ca(OH)_2) hidratados, aumentando a plasticidade da cal em pasta.

A cal hidratada, ou seja, o hidróxido de cálcio, em contacto com o dióxido de carbono atmosférico, restitui do ponto de vista mineralógico a composição química principal da matéria-prima que lhe deu origem, isto é, transforma-se de novo em carbonato de cálcio (Rodrigues, 2004), como demonstra a equação química (2).



Este processo, a que se dá o nome de carbonatação, pode ser considerado como um processo faseado, primeiramente ocorrendo a difusão do CO_2 seguido da cristalização do CaCO_3 . A formação dos cristais de carbonato de cálcio promove uma alteração na estrutura porosa da argamassa e nas suas propriedades higroscópicas (Van Balen, 1994). A formação de poros numa pasta de cal resulta da evaporação da água utilizada na amassadura e da precipitação gradual dos carbonatos. Desta forma a velocidade de carbonatação tem implicações nas propriedades mecânicas da argamassa e consequentemente na sua resistência.

A cal aérea tem maior superfície específica do que os ligantes hidráulicos (Rodrigues, 2004), o que provoca a necessidade de maior quantidade de água de amassadura. Por este facto a secagem é acompanhada de certa retracção, maior do que a que se verifica nos ligantes hidráulicos, provocando maior porosidade na argamassa.

Como o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) é solúvel em água, e sobretudo em água salgada, torna-se incapaz de endurecer nestas condições. Assim, as argamassas de cal aérea hidratada, sem outras adições, não podem ser usadas em obras hidráulicas nem marítimas (Coutinho, 2006).

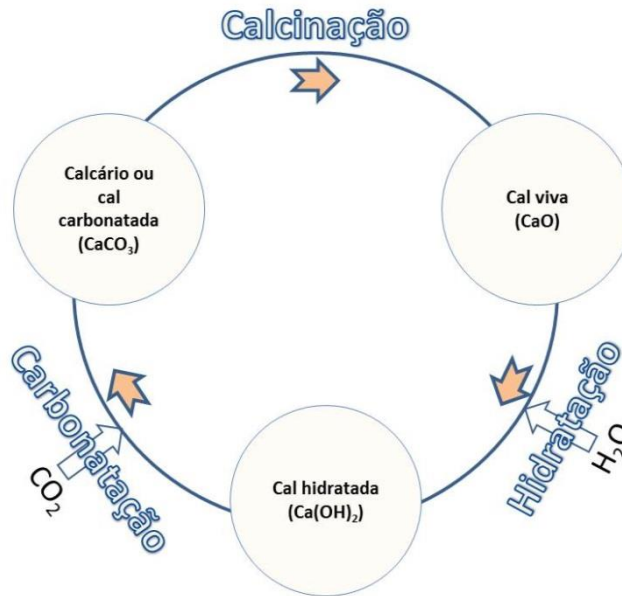


Figura 3 – O ciclo da cal

1.2.3.2. A cal hidráulica

A cal hidráulica é constituída essencialmente por hidróxido de cálcio, silicatos de cálcio e aluminatos de cálcio. Tem a propriedade de fazer presa e endurecer quando misturada com água ou quando imersa em água. A reacção com o dióxido de carbono atmosférico é parte do processo de endurecimento (IPQ, 2011).

A cal hidráulica obtém-se através da cozedura, entre os 900°C e os 1200°C, de calcários mais ou menos margosos com teores de argila variando entre os 5% e os 20%.

Durante o processo de calcinação ocorrem três reacções principais. A primeira ocorre entre 500°C e 700°C com a desidratação da argila; a segunda a cerca de 900°C com a calcinação do calcário e consequente libertação do dióxido de carbono; finalmente a partir dos 1000°C, a reacção da sílica e da alumina da argila com o óxido de cálcio origina silicatos e aluminatos de cálcio. Quanto maior for a temperatura, menor será a quantidade de óxido de cálcio livre e maior a quantidade de silicatos e aluminatos de cálcio, podendo obter-se um produto semelhante ao obtido no fabrico do cimento Portland.

Após a calcinação, o resultado final será uma mistura de silicatos e aluminatos de cálcio e de óxido de cálcio livre (entre 3% e 10%), formado durante o arrefecimento. A presença de cal viva (CaO e/ou MgO) exige a sua hidratação, uma vez que a sua expansão pode ser prejudicial para o ligante. Este processo é lento e deverá ser controlado para evitar o endurecimento indesejado. A hidratação deverá ser realizada por aspersão, utilizando a quantidade de água estritamente necessária, uma vez que

os silicatos e aluminatos também reagem com a água em excesso (Coelho et al., 2009).

Actualmente, segundo a normalização vigente (IPQ, 2011), as cals hidráulicas dividem-se em três subfamílias consoante os processos de fabrico, condições de calcinação e até da matéria-prima utilizada. São elas a cal hidráulica natural (NHL); a cal formulada (FL) e a cal hidráulica (HL). Tomando como exemplo a primeira, produzida pela calcinação de uma rocha calcária mais ou menos argilosa (ou siliciosa), até uma temperatura limite de 1200°C, quando misturada com água ganha presa em duas fases: hidráulica (fase inicial) e aérea (fase posterior).

Na fase hidráulica, após a amassadura, ocorre a hidratação dos aluminatos de cálcio e silicatos de cálcio. A fase aérea ocorre a longo prazo, produzindo presa aérea que se manifesta pela reacção do hidróxido de cálcio com o dióxido de carbono atmosférico (Sequeira et. al, 2007).

1.2.4. O Traço da argamassa

No que toca às argamassas falta ainda referir o traço ou dosagem relativa entre componentes – ligante e agregado, ou ligantes e agregados, que deve ser utilizado durante a sua amassadura com o objectivo de proporcionar o melhor desempenho das mesmas, tendo sempre em conta a sua funcionalidade construtiva.

O traço de uma argamassa pode definir-se como a relação das proporções de cada componente, ligante e agregado, que entra na sua composição.

Vitrúvio estabeleceu que “apagada a cal misturar-se-á a argamassa, de modo que se lancem nela três partes de areia, no caso de ser de origem fóssil, para uma parte de cal; se de origem fluvial ou marinha, misturem-se duas partes de areia com uma de cal. Deste modo se conseguirá a proporção ideal de caldeamento. Também se se acrescentar, como terça parte a esta areia fluvial ou marinha, cerâmica cozida em forno, moída e passada ao crivo, conseguir-se-á uma mistura de argamassa de melhor aplicação.” (Vitrúvio, 2006).

Outros autores consideram igualmente adequados os traços volumétricos 1:2 e 1:3 (relação ligante:agregado) para argamassas de cal aérea, com ou sem adição de componentes pozolânicos.

Embora o intervalo de traços possíveis utilizados seja de largo espectro, uma grande parte de autores (e.g. Moropoulou et al., 2003) que se referem a argamassas antigas, sugerem que os traços utilizados mais frequentemente, para vários tipos de ligantes são:

- cal aérea em pó - 1:3;
- cal hidráulica - 1:2;
- cal e pozolana natural - 1:3;
- cal e material cerâmico - 1:3

2. A caracterização de argamassas antigas e causas de degradação

2.1 Desenvolvimento e metodologia

Decorria o ano de 1947 quando, por iniciativa de Robert L'Hermite, então director dos “Laboratoires du Bâtiment et des Travaux Publics de Paris”, ocorreu o primeiro encontro com quinze directores de laboratórios homólogos de diferentes nacionalidades. O objectivo desta reunião foi o de reatar as relações internacionais, entretanto interrompidas pela 2ª Guerra Mundial. Após vários encontros que se lhe seguiram, foi definida a estrutura que reunia em cooperação as diferentes instituições internacionais para o desenvolvimento de um organismo votado aos ensaios e investigação de materiais construtivos. Nasce então a Reunião Internacional dos Laboratórios de Ensaios e de Investigação sobre Materiais e as Construções (RILEM), da qual foi membro fundador Manuel Rocha, mandatado pelo LNEC.

Foram assim dados os primeiros passos para o desenvolvimento de variadas acções de investigação, que ao longo de décadas forneceram e têm fornecido resultados muito consequentes, em matéria de estudo de materiais construtivos.

O investigador polaco Hanna Jedrzejewska na sua publicação de 1960, *Old Mortars in Poland: A New Method of Investigation*, conclui que os métodos utilizados até então eram demasiado detalhados, demorados e dispendiosos para serem utilizados como rotina considerando a análise de um número elevado de amostras. Jedrzejewska propõe naquela publicação uma nova abordagem metodológica, a qual teria uma oportunidade para ser testada em argamassas de edifícios (datados desde o séc. X) deixados em ruína como consequência da guerra (Jedrzejewska, 1960).

Mais recentemente, em 1996, foi criada pela RILEM uma comissão técnica destinada à caracterização de argamassas antigas com vista à sua reparação, como resposta ao aumento da frequência de danos causados em construções históricas nas décadas antecedentes. Apesar de globalmente ter sido considerado que os danos estariam provavelmente relacionados com a mão-de-obra pouco especializada ou com a falta de conhecimento dos materiais originais, em muitos casos observados pela comissão concluiu-se que a causa dos danos estaria relacionada com o tipo e qualidade dos ligantes, assim como dos tratamentos aplicados na reparação (Groot et al., 2004).

Diversos trabalhos se seguiram, sempre com a finalidade de classificar os vários tipos de problemas que afectavam as estruturas históricas e, também, de uniformizar as técnicas mais eficazes para a caracterização de argamassas antigas. Esses trabalhos foram sendo sempre conduzidos numa óptica interdisciplinar.

Não obstante a persecução destes trabalhos é importante referir que resultam do conhecimento adquirido ao longo de décadas de investigação. Muitos dos trabalhos desenvolvidos anteriormente a estes acontecimentos já contemplavam princípios e técnicas de análise que se mostraram de grande eficácia na caracterização das argamassas antigas. São diversas as técnicas que se complementam, não existindo

porém uma metodologia de caracterização estanque. A melhor metodologia a aplicar dependerá sempre do objectivo final do estudo que se pretenda realizar, seja a manutenção, a consolidação, a reparação ou substituição das argamassas ou simplesmente o seu estudo tipológico.

A caracterização de argamassas antigas é, assim, um tema que está longe de se esgotar e tampouco de ser consensual. Contudo existem aspectos que são consensuais nas várias metodologias existentes; todas mencionam a necessidade de um conhecimento prévio das potencialidades das diferentes técnicas de análise físico-química a aplicar. Neste contexto foi desenvolvida uma metodologia de caracterização enquadrada nas actividades de investigação programada do LNEC, que inclui a utilização de técnicas de análise térmica e química, mineralógica, microestrutural, física e mecânica, com o objectivo de sistematizar a actuação desse Laboratório Nacional no âmbito da caracterização de argamassas antigas e, também nalguns casos, no diagnóstico das causas da sua degradação (Silva, 2002).

No âmbito do presente estudo foi aplicada a metodologia de caracterização utilizada no LNEC, sendo objecto de particular atenção no capítulo III.

2.2. Causas e agentes de degradação

As causas de degradação das argamassas em construções antigas, assim como dos materiais construtivos podem ser genericamente classificadas como tendo origem estrutural ou não estrutural, sendo intrínsecas ou extrínsecas. Uma classificação sistemática das insuficiências das construções e estruturas capaz de abranger a globalidade das situações e dos tipos estruturais seria difícil e de reduzida utilidade (Cóias, 2009). Ocorrem com maior frequência devido ao envelhecimento das estruturas e à incompatibilidade dos próprios materiais, à presença de água e de sais solúveis (Appleton, 2003; Magalhães, 2002).

Grande parte das anomalias ou patologias nestes materiais estão na dependência das características do próprio suporte, seja um muro, uma parede ou outra estrutura similar. Considerando que as tipologias e funções destes suportes são diferentes dos actuais, este factor reveste-se de maior importância (Appleton, 2003).

Normalmente as estruturas antigas apresentam espessuras elevadas, no que diz respeito às paredes ou muros exteriores para além de, num modo geral, os materiais constituintes apresentarem resistências inferiores e com maior porosidade quando comparados com os actuais (Tiago, 2011).

Nas paredes exteriores estas características (materiais constituintes e porosidade), aliadas ao processo construtivo, conseguem manter um equilíbrio higroscópico, possibilitando a evaporação rápida da água presente, que pode ter origem na ascensão capilar ou em infiltrações através de paramentos ou de estruturas contíguas. Assim se explica que em muitos casos as construções seculares se tenham mantido até à actualidade.

Resumidamente apresentam-se na tabela 2 alguns fenómenos de degradação que podem afectar as argamassas.

Tabela 2 - Principais fenómenos de degradação (adaptado de Almeida, 2008)

Designação	Causas mais prováveis
Físicos	Causados pelas variações de temperatura, erosão provocada pela água e vento.
Físico-químicos	Fenómenos de deterioração que se encontram associados à cristalização de sais ou à hidratação de cristais
Químicos	Degradação devida essencialmente à formação de compostos expansivos
Biológicos	Degradação provocada pela acção de microorganismos, colonizações biológicas ou até mesmo resultantes da acção do homem

De entre os agentes de degradação anteriormente apresentados, a água destaca-se como o veículo principal, embora na maior parte dos casos a gravidade das anomalias seja potenciada pela conjugação de várias causas. O seu agravamento pode originar, por exemplo, fissuração que possibilita o aumento da humidade no interior dos rebocos ou das alvenarias.

A presença da humidade nas paredes ou noutros componentes das construções pode conduzir à deterioração estrutural (Cóias, 2009). As principais origens da água numa estrutura construtiva são a penetração da água de precipitação e a condensação. Porém, existem outras origens possíveis, como a água retida durante a construção, humidade ascendente, a proximidade de exsurgências ou de linhas de água e ainda a proximidade com a linha de costa. Embora menos comum em Portugal, a acção de deterioração da água sobre os materiais de construção pode estar associada à formação de gelo ou aos ciclos alternados de gelo-degelo (Cóias, 2009).

Naturalmente a proximidade dos materiais construtivos com o exterior, ou as suas superfícies expostas, em particular no que diz respeito às argamassas, conduz a uma maior exposição aos agentes de degradação, razão pela qual os requisitos de durabilidade são tão exigentes (Tiago, 2011).

CAPÍTULO III – DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

1. A Muralha Tardo-Romana de *Olisipo*

1.1. Enquadramento geográfico e geológico

Os locais intervencionados, nos quais foram recolhidas as amostras estudadas (cf. figuras 4 e 5), situam-se entre o sopé e a meia encosta sul da colina de S. Jorge, no núcleo histórico da cidade de Lisboa, inseridos dentro dos limites administrativos da freguesia de Santa Maria Maior, no bairro de Alfama.

A encosta sul da colina de S. Jorge foi talhada em rochas detríticas e carbonatadas do Miocénico. As unidades geológicas miocénicas (cf. figura 4) estendem-se por grande parte da cidade e correspondem do ponto de vista genético a uma época de sedimentação que terá actuado durante 16 milhões de anos na zona vestibular da bacia terciária do Tejo (Almeida, 1994). Estas formações incluem um conjunto de camadas tabulares, na zona ligeiramente inclinadas para SE, e consistem globalmente em alternâncias de argilas e siltes com passagens margosas, calcários e calcários margosos com conteúdos variáveis em areia e areias finas frequentemente micáceas. Terão sido depositadas em ambiente pouco profundo, na dependência de oscilações do nível do mar, alternando condições marinhas pouco profundas com estuários ou lagunas (Andrade & Freitas, 2014).

As unidades litostratigráficas miocénicas foram definidas por Cotter no final do século XIX, numa fase em que a expansão urbana e a existência de numerosas pedreiras permitiu o acesso a muitos afloramentos (Dollfus et.al, 1903-04, Cotter, 1956, Choffat, 1950). Recentemente foram definidas sequências deposicionais limitadas por superfícies de descontinuidade, representativas da sedimentação relacionada com ciclos eustáticos de 3ª ordem (Antunes et al., 1999, Antunes et al., 2000).

Na área envolvente aos locais intervencionados (leia-se na colina de S. Jorge), o substrato geológico é constituído pelas seguintes unidades miocénicas descritas na notícia explicativa da folha 34-D, Lisboa (Pais et. al, 2006a), por ordem cronológica de deposição:

Sequência deposicional B0

- **MEs – Areolas de Avenida da Estefânia (MII)**

É constituída por areias finas, areias argilosas, argilitos e alguns bancos de biocalcarenitos, sobretudo na parte superior da unidade.

Sequência deposicional B1

- **MEc – Calcários de Entrecampos (“Banco Real”) (MIII)**

É constituída por biocalcarenitos com fracção detrítica abundante, por vezes argilosos, ricos em moldes e/ou fragmentos de moluscos. Superiormente passa a areias muito finas e a siltitos argilosos de cor cinzenta, da unidade seguinte.

- **MFT – Argilas de Forno do Tijolo (MIVa)**

É representada por areias finas argilosas, argilas sobreconsolidadas, de cor cinza azulada com moluscos, peixes e abundantes microfósseis.

- **MQB – Areias de Quinta do Bacalhau (MIVb)**

É constituída por depósitos progradantes, relativamente espessos, de areias arcóicas fluviais, com bancadas de argilitos correspondentes a canais e a depósitos pelíticos de planície de inundação. São depósitos predominantemente de cor amarela.

Sequência deposicional B2

- **Mcv – Calcário de Casal Vistoso (Mva1)**

É fundamentalmente uma bancada carbonatada, gresosa, por vezes grosseira, muito rica em moluscos e algas rodófitas. A sua espessura é variável entre 3m e 12m.

- **MPm – Areias com *Placuna miocenica* (Mva2)**

É constituída por areias amarelas fluviais, com seixos rolados e argilas arenosas com vegetais e ostras. Seguem-se areias, em parte eólicas, associadas a finos leitos de argila.

- **a – Aluviões**

As aluviões fluviais cobrem parcialmente as unidades que na vertente afeiçãoada às rochas miocénicas mergulham em direcção ao Rio Tejo. As aluviões são essencialmente representados por areias e cascalho ou vasas mais ou menos arenosas frequentemente orgânicas. As primeiras correspondem a pequenos bancos ou praias formadas por acção das ondas, enquanto as segundas incorporam material em suspensão depositado em regime de menor hidrodinamismo correspondendo a rastos de maré (Andrade & Freitas, 2014). A ocupação da margem foi acompanhada por obras de aterro a fim de conquistar espaço ao rio.

A evolução da margem estuarina em torno daquela que seria a estrutura defensiva em época romana integra-se no contexto geral do estuário do Tejo e, desde os últimos 20000 anos, foi condicionada por variações eustáticas do nível médio do mar (NMM) determinadas por causas climáticas. A margem fronteira à colina do castelo terá mantido uma configuração semelhante até ao período romano, altura em que o NMM deveria estar muito próximo do actual (Andrade & Freitas, 2014).

Admitindo que o lanço de muralha (voltado ao estuário) corresponde à estrutura exposta, em particular a que se encontra na actual Casa dos Bicos e que denunciou ausência de marcas biológicas de permanência de nível de água com salinidade elevada (entre outras), favorece a hipótese de que poderia existir uma praia/rasto de maré entre a muralha e a linha de água que impediria as ondas e maré, de actuarem em situações normais naquela fachada (Andrade & Freitas, 2014).



Legenda

- | | |
|----------------------------|---|
| ★ Locais intervençionados | MPM – Areias com <i>Placuna Miocenica</i> |
| — Altimetria | MCV – Calcários de Casal Vistoso |
| — Falhas | MQB – Areias de Quinta do Bacalhau |
| Alcaçova | MFT – Argilas de Forno do Tijolo |
| Cerca Velha | MEC – Calcários de Entrecampos |
| Unidades Geológicas | MES – Areolas de Avenida da Estefânia |
| a - Aluviões | MPR – Camadas de Prazeres |

Figura 4 - Projecção da cartografia geológica sobre imagem aérea da zona entre a Baixa e a Colina de S. Jorge, Lisboa (cartografia adaptada de Almeida, 1986 e de Pais, et al., 2006b), com implantação do traçado da “Cerca Velha” proposto por Vieira da Silva (Silva, 1939).

1.2. Enquadramento histórico-arqueológico e arquitectónico

No âmbito do Projecto Integrado de Estudo e Valorização da “Cerca Velha” de Lisboa, foram realizadas várias intervenções arqueológicas com o intuito de detectar e esclarecer o traçado daquela estrutura, assim como de estruturas defensivas pré-existentes. Apesar da maior parte das intervenções estar abrangida por este Projecto, a intervenção realizada no Pátio da Senhora de Murça, em 2007, decorreu paralelamente a uma empreitada de construção civil que converteu um edifício adjacente numa unidade de restauração.

De seguida descreve-se de um modo sucinto o enquadramento histórico-arqueológico e arquitectónico das estruturas que foram sujeitas a amostragem. Remete-se para o anexo I o conjunto de desenhos (planos e alçados) das estruturas, com localização das amostras recolhidas. Os conteúdos adiante apresentados são da responsabilidade dos coordenadores das intervenções arqueológicas respectivas, tendo sido comunicados oralmente e facultados ao autor. Exceptua-se a intervenção na Rua Norberto de Araújo sobre a qual já tinha sido publicado o relatório final da intervenção, à data a que se reporta esta dissertação. As intervenções no Arco de Jesus, na Rua de S. João da Praça e no Pátio da Senhora de Murça tiveram a coordenação dos Arqueólogos Manuela Leitão e Vasco Leitão; a intervenção no Arco Escuro foi coordenada pelo Arqueólogo Vasco Leitão e a intervenção na Casa dos Bicos pelos Arqueólogos Vítor Filipe e Manuela Leitão. O fornecimento dos elementos gráficos e fotográficos doravante apresentados são igualmente da responsabilidade dos coordenadores das respectivas intervenções.

1.2.1. Arco Escuro

A intervenção consistiu na abertura de uma sondagem paralela à parede nascente do vão do arco, tendo como objectivos principais detectar a preservação da muralha e da Porta do Mar, referenciadas nos trabalhos do olisipógrafo Augusto Vieira da Silva.

Dada a exiguidade do espaço disponível para a intervenção, apenas foi possível identificar a espessura integral do troço de muralha, tendo sido recolhidas amostras de argamassa do seu núcleo e das juntas entre silhares. Apesar da escassez de elementos, este afigurou-se como mais um troço da muralha romana tardia.

1.2.2. Casa dos Bicos

A intervenção arqueológica que se estendeu por quase toda a área do piso térreo procurou complementar as informações alcançadas no curso dos trabalhos de reabilitação do edifício, que ocorreram entre 1981 e 1982 e obter novos dados que permitam ao público uma melhor compreensão do espaço e das suas múltiplas vivências ao longo do tempo. O actual Núcleo Arqueológico da Casa dos Bicos integra um conjunto de estruturas associadas a uma unidade fabril de preparados piscícolas, instalada provavelmente no século I d. C. e um extenso troço da muralha romana tardia que inclui uma torre semi-circular. As sondagens arqueológicas permitiram expor não só o nível de base da muralha assente no substrato geológico como toda a sua espessura, em articulação com algumas estruturas pré-existentes.

Foram recolhidas amostras de argamassa do núcleo da muralha e das juntas de silhares. As argamassas do núcleo da muralha foram colhidas em dois níveis, a cotas diferentes. Embora na mesma sondagem, uma das amostras foi colhida mais próximo da superfície da estrutura (CDB1), enquanto a outra amostra foi colhida de um nível a cota ligeiramente inferior (CDB2).

1.2.3. Arco de Jesus

A intervenção consistiu na abertura de duas sondagens paralelas a cada uma das paredes do vão do arco, tendo como objectivos principais detectar preservação da muralha e identificar o momento mais antigo da porta e dos contextos de ocupação a ela associados.

No limite Sul das sondagens, próximos dos cunhais do arco que ainda hoje se observa, foram detectados os elementos pétreos de base e limite do vão de uma porta de período romano tardio. Sob estes foi ainda detectado um espesso e forte embasamento de argamassa interpretado como o alicerce de toda a estrutura da porta e do eixo viário que a atravessava e do qual foi recolhida uma amostra (ADJ1).

Este eixo, parcialmente discordante e saliente em relação ao actual permitiu ainda a recolha de uma amostra de argamassa do núcleo da muralha (ADJ2).

1.2.4. Rua de S. João da Praça

A intervenção consistiu na abertura de três sondagens prolongando em várias direcções a área já intervencionada em 2001, altura em que foi detectada parte de uma torre semicircular e a espessura de cerca de 5 m deste troço da muralha romana tardia.

A sondagem 1 incidiu precisamente na área de continuidade da torre, tendo sido exposta não apenas a sua face exterior mas também um nível contíguo de pavimento em lajeado que terá correspondido provavelmente ao nível de circulação da Porta de Alfama em período romano tardio.

Foram recolhidas amostras de argamassa das juntas entre os silhares da torre semicircular (SJP2) e do embasamento (SJP1).

1.2.5. Pátio da Senhora de Murça

A intervenção consistiu na abertura de uma sondagem de aproximadamente 3x5 m paralela ao pano de muralha conservado, tendo como objectivos principais, determinar a cota de base da muralha e a existência de contextos de ocupação a ela associados.

Em cerca de metade da área demarcada, foi possível escavar até uma profundidade de 5 m abaixo do nível actual do pavimento, tendo sido exposta uma sucessão de momentos de ocupação desde o período romano até à actualidade.

O alicerce da muralha, composto por uma camada de argamassa com cerca de 40 a 50 cm de espessura, foi detectado a menos de 3 m de profundidade e assentava sobre níveis de derrube de uma construção romana. Em contacto com a segunda fiada de silhares da muralha foi detectado um nível de lixeira com grande diversidade de materiais orgânicos e fragmentos de cerâmica comum e de construção. Ambos os momentos permitem estabelecer um intervalo de tempo entre o final do século III-IV d. C. e o século V d. C., durante o qual terá sido erigida a muralha romana tardia patente neste local.

As amostras de argamassa – embasamento (PSM1) e junta entre silhares (PSM2) – foram recolhidas durante a intervenção arqueológica.

1.2.6. Rua Norberto de Araújo

A intervenção igualmente integrada no Projecto Integrado de Estudo e Valorização da “Cerca Velha” de Lisboa desenvolveu-se no interior de um edifício (nº 21 a 29) submetido a trabalhos de reabilitação. A intervenção consistiu na execução de várias sondagens arqueológicas, tendo-se detectado numa delas a existência de uma sequência estratigráfica que marca vários momentos construtivos e que corresponde a uma sequência de estruturas de funcionalidade defensiva. A amostra de argamassa RNA1 foi recolhida numa estrutura de embasamento, que provavelmente está relacionada com um nivelamento do substrato rochoso local para alicerçar a construção de uma torre (Carvalhinhos & Mota, 2013). Segundo a informação oral transmitida pelo Arqueólogo Nuno Mota, membro da equipa de arqueologia interveniente, esta estrutura deverá ser coeva da torre construída sobre ela e a ambas se deve atribuir a cronologia romana alto-imperial (séc. I – II d. C.).



Figura 5 – Representação dos locais intervencionados sobre imagem aérea da zona entre a Baixa e a Colina de S. Jorge, Lisboa, com implantação do traçado da “Cerca Velha” proposto por Vieira da Silva (Silva, 1939).

2. Amostragem

A selecção das amostras é um processo que determina, através da quantidade, quais os ensaios a realizar. As técnicas a aplicar estão condicionadas à quantidade de amostra existente ou a recolher. Este é um processo fundamental que pode condicionar decisivamente o resultado da caracterização. Porquanto este aspecto deve obedecer aos requisitos de conservação, sem prejuízo do rigor e da representatividade, as amostras devem ser sempre as mínimas necessárias (Silva, 2002).

No decurso das intervenções no âmbito do Projecto Integrado de Estudo e Valorização da “Cerca Velha” de Lisboa, como se refere nos pontos anteriores, foram recolhidas diversas amostras em contexto de escavação de sondagens arqueológicas pelos técnicos adstritos às intervenções e acondicionadas com vista a trabalhos futuros de caracterização, respeitando os requisitos anteriormente mencionados.

Outras foram recolhidas posteriormente pelo autor, em locais que ainda se encontravam acessíveis e sob intervenção arqueológica.

A tabela 3 compila uma síntese de informação relativa às amostras recolhidas nas estruturas intervencionadas.

Tabela 3 – Relação de amostras. Localização e seus contextos

Amostra	Localização da estrutura	Contexto arqueológico (a)	Contexto arquitectónico/ construtivo	Cronologia	Tipologia construtiva
AE1	Arco Escuro	Sondagem 1 UE [15]	Lanço de Muralha/ Núcleo da muralha	Tardo-romana (final séc. III – IV d.C.)	<i>Opus Caementicium</i>
AE2	Arco Escuro	Sondagem 1 UE [50]	Lanço de Muralha/ Junta de Silhares	Tardo-romana (final séc. III – IV d.C.)	(b)
CDB1 ¹	Casa dos Bicos, R. dos Bacalhoeiros 10-10F	Sondagem 1 UE [20]	Lanço de Muralha/ Núcleo da muralha	Tardo-romana (final séc. III – IV d.C.)	<i>Opus Caementicium</i>
CDB2 ¹	Casa dos Bicos, R. dos Bacalhoeiros 10-10F	Sondagem 1 UE [20]	Lanço de Muralha/ Núcleo da muralha	Tardo-romana (final séc. III – IV d.C.)	<i>Opus Caementicium</i>
CDB3 ¹	Casa dos Bicos, R. dos Bacalhoeiros 10-10F	Sondagem 3 UE [380]	Lanço de Muralha/ Junta de Silhares	Tardo-romana (final séc. III – IV d.C.)	(b)
CDB4 ¹	Casa dos Bicos, R. dos Bacalhoeiros 10-10F	Sondagem 3 UE [381]	Lanço de Muralha/ Junta de Silhares	Tardo-romana (final séc. III – IV d.C.)	(b)
ADJ1	Arco de Jesus	Sondagem 1 UE [47]	Porta e Lanço/ Embasamento	Tardo-romana (final séc. III – IV d.C.)	<i>Opus Caementicium</i>
ADJ2	Arco de Jesus	Sondagem 1 UE [32]	Porta e Lanço/ Núcleo da muralha	Tardo-romana (final séc. III – IV d.C.)	<i>Opus Caementicium</i>
SJP1	Rua S. João da Praça	Sondagem 1 UE [79]	Torre semicircular/ Embasamento	Tardo-romana (final séc. III – IV d.C.)	<i>Opus Caementicium</i>
SJP2	Rua S. João da Praça	Sondagem 1 UE [140]	Torre semicircular/ Junta de Silhares	Tardo-romana (final séc. III – IV d.C.)	(b)

Tabela 3 – Relação de amostras. Localização e seus contextos (continuação)

Amostra	Localização da estrutura	Contexto arqueológico (a)	Contexto arquitectónico/ construtivo	Cronologia	Tipologia construtiva
PSM1	Pátio da Sra. de Murça	Sondagem 1 UE [81]	Lanço de Muralha/ Embasamento	Tardo-romana (final séc. III – IV d.C.)	<i>Opus Caementicium</i>
PSM2	Pátio da Sra. de Murça	Sondagem 1 UE [80]	Lanço de Muralha/ Junta de Silhares	Tardo-romana (final séc. III – IV d.C.)	(b)
RNA1 ¹	Rua Norberto de Araújo, nº 29	Sondagem 1 UE [228]	Embasamento de torre	Alto-imperial (séc. I – II d.C.)	<i>Opus Caementicium</i>

¹ – Amostras recolhidas pelo autor; (a) – Número da sondagem arqueológica e Unidade Estratigráfica; (b) – Argamassas cuja denominação tipológica não está esclarecida

3. Metodologia experimental e procedimentos aplicados

De entre as várias técnicas analíticas existentes para a caracterização de argamassas antigas, existe alguma consensualidade na utilização de um número considerável de técnicas que se complementam e que dependem dos objectivos da caracterização.

Baseada nos inúmeros trabalhos produzidos pelo LNEC (Silva, 2002; Silva & Reis, 2003; Veiga et al., 2001) a metodologia adoptada utilizou as técnicas e procedimentos em prática no Laboratório, que se apoiam na aplicação de normas nacionais e/ou internacionais existentes, ou até mesmo na sua adaptação e aperfeiçoamento.

A caracterização das argamassas foi desta forma levada a cabo através da aplicação de várias etapas complementares de caracterização. Estas etapas repartiram-se pelas caracterizações granulométrica, mineralógica, térmica e química, petrográfica, microestrutural, física e mecânica. Esta abordagem metodológica adequa-se à problemática inerente aos objectivos propostos, no entanto a sua total aplicação dependeu da quantidade de amostra disponível. Este aspecto condicionou a sua aplicação em algumas fases analíticas, que se traduziram nos vários ensaios realizados (cf. tabela 4). A inexistência de amostra em quantidade suficiente ou o facto de alguns fragmentos não cumprirem os requisitos de dimensão adequada, conduziu à não execução de alguns ensaios de caracterização física e mecânica.

Salienta-se ainda que as amostras CDB3 e CDB4 foram recolhidas com o objectivo de esclarecer se possuíam algum tipo de propriedades hidráulicas, por se tratarem aparentemente de argamassas de revestimento/juntas e por estarem à face do lanço de muralha voltado para a margem do rio. Em ambos os casos foi realizada caracterização mineralógica com o objectivo de esclarecer, à partida, quais os seus constituintes, ficando outros ensaios de caracterização dependentes do resultado daquela caracterização. Tipológica e funcionalmente diferentes, as amostras aproximavam-se daquilo que poderia ser considerado como uma argamassa de terra.

A caracterização microestrutural foi realizada em circunstâncias semelhantes, isto é, embora houvesse toma de amostra em quantidade suficiente para a sua realização, foi exclusivamente realizada como análise complementar em amostras cujos resultados de outras caracterizações (e.g. mecânica e química) levantaram dúvidas relativamente à presença de determinados compostos e comportamentos associados à sua eventual presença.

Das figuras 6 e 7 constam o fluxo geral de trabalhos empregue na caracterização das argamassas em estudo.

Neste capítulo abordar-se-ão cada uma das técnicas e procedimentos do ponto de vista teórico e da sua aplicação prática com maior detalhe.

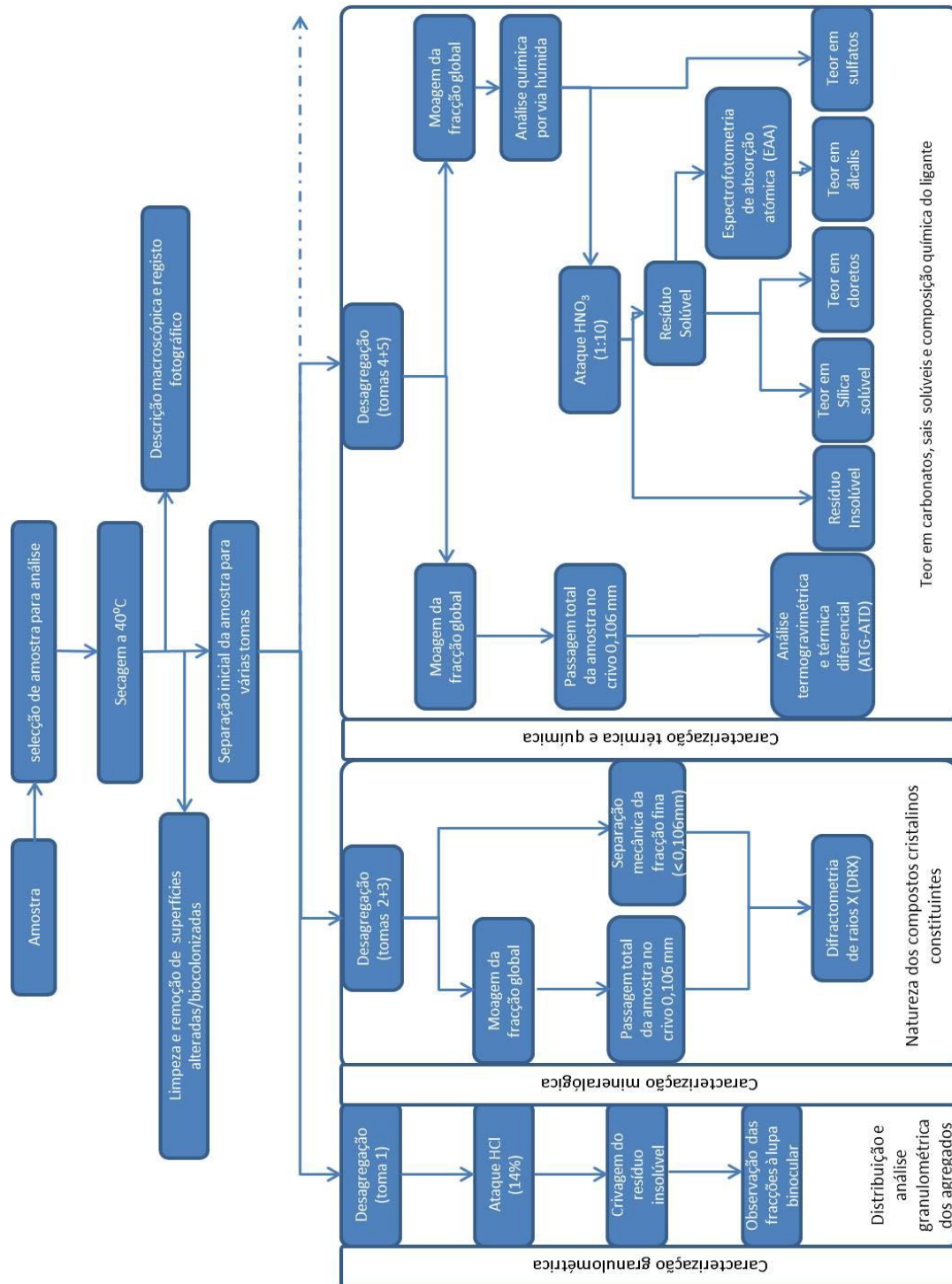


Figura 6 – Fluxo geral de trabalhos empregue na caracterização das argamassas (continua em figura 7).
[adaptado de Veiga et. al., 2001]

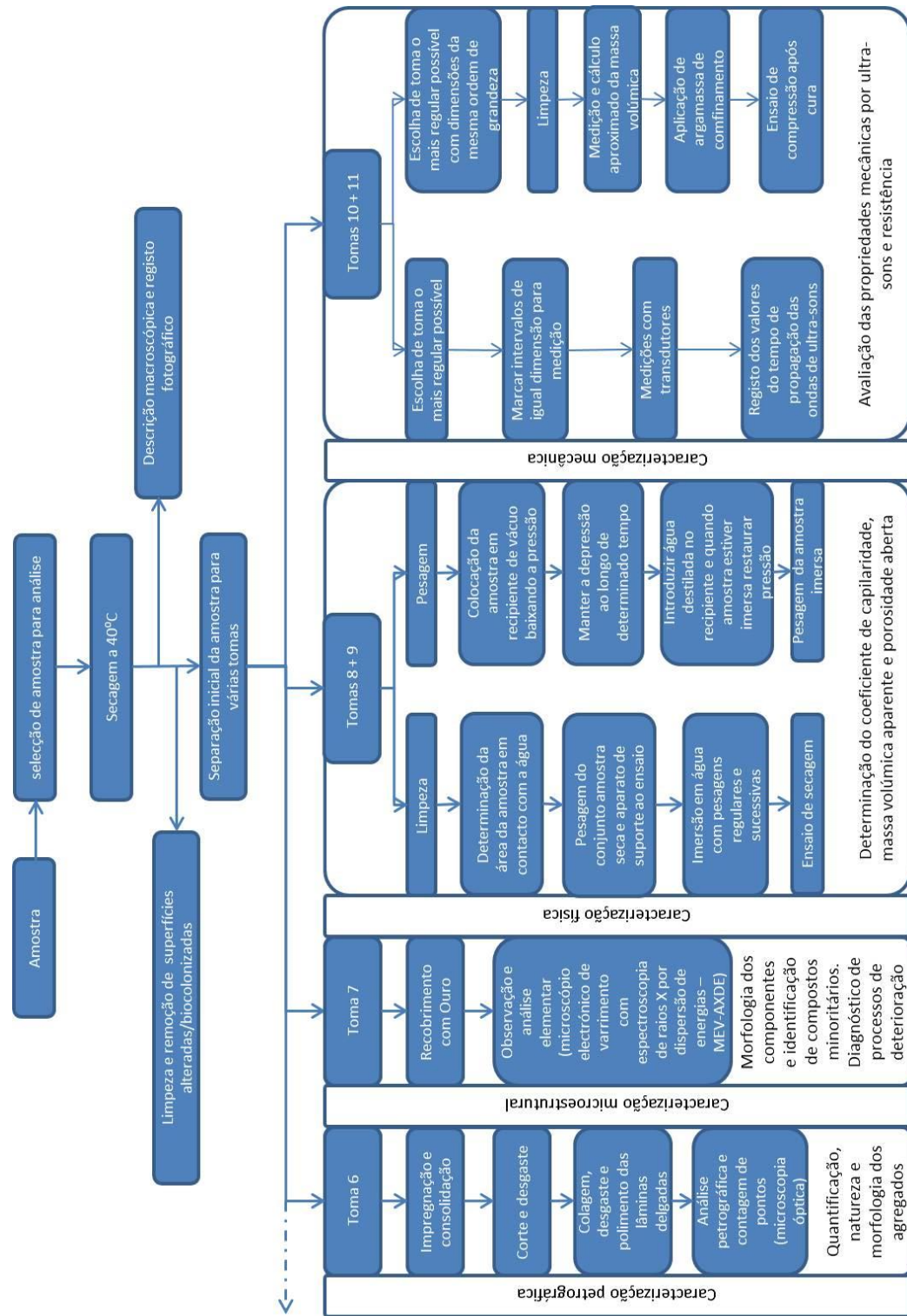


Figura 7 – Fluxo geral de trabalhos empregue na caracterização das argamassas (continuação).
[adaptado de Veiga et. al., 2001]

Tabela 4 – Listagem de amostras e respectivos ensaios realizados

Amostras														
	Arco Escuro		Casa dos Bicos				Arco de Jesus		Rua de S. João da Praça		Pátio da Sra. de Murça		Rua Norberto de Araújo	
	AE1	AE2	CDB1	CDB2	CDB3	CDB4	ADJ1	ADJ2	SJP1	SJP2	PSM1	PSM2	RNA1	
Caracterização granulométrica	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Caracterização mineralógica	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Caracterização térmica e química	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Caracterização petrográfica	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Caracterização física	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Caracterização mecânica	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	

3.1. Descrição macroscópica e registo fotográfico

Após a selecção das amostras para análise nas várias tomas, que corresponde ao primeiro passo do fluxo de procedimentos, efectuou-se a sua secagem a 40°C em estufa. Seguidamente utilizou-se uma câmara fotográfica convencional para o registo fotográfico das amostras, apoiado em escala de controlo de cores e de dimensão.

A descrição macroscópica foi realizada na amostra tal qual e complementada com a observação em fractura fresca, ou seja, no momento da desagregação das tomas para os ensaios que se iniciam com este procedimento.

A descrição atendeu a aspectos gerais, como a cor ou a consistência da amostra, a natureza dos agregados, sua forma e cor, e a aspectos particulares, como por exemplo a presença de camadas distintas, nódulos de cal, colonizações biológicas e outras observações singulares.

3.2. Caracterização granulométrica

Após a selecção prévia da amostra, que compreende a separação dos fragmentos para a toma a caracterizar, seguiu-se o protocolo previsto na metodologia proposta (cf. figura 6) até à desagregação da toma na qual se realizou o ensaio de caracterização granulométrica do resíduo insolúvel.

Após secagem a 105°C de uma toma de cerca de 10 g (quando possível) de amostra desagregada, esta foi colocada num copo de 250 ml. Adicionou-se 10 ml de água destilada até cobrir a amostra. Verteu-se lentamente 25 ml de HCl (14%) sobre a amostra e deixou-se actuar durante 2 minutos.

Toda a solução e resíduo insolúvel foram passados num cadinho filtrante, ligado a sistema de vácuo, para separação do resíduo insolúvel. Como o ligante não foi totalmente digerido, adicionou-se 75 ml de HCl (14%), repetindo-se a adição até obtenção da digestão total e verificando se o ataque ácido não digeriu agregados carbonatados.

Após a libertação de CO₂ lavou-se o copo e resíduo filtrado com água quente, abaixo do ponto de ebulição, até eliminação de cloretos. Por fim, secou-se o cadinho com o resíduo insolúvel a 105°C e pesou-se, até obtenção de massa constante. O resíduo foi retirado do cadinho e procedeu-se à sua peneiração mecânica.



Figura 8 – Ataque com HCl (14%) a frio [a)] e filtragem a vácuo do resíduo insolúvel [b)]

A separação granulométrica procurou responder à caracterização da distribuição das percentagens dimensionais das partículas dos agregados que compõem as argamassas, cumprindo genericamente as indicações normativas que constam da norma NP EN 933 – 1:2000 (IPQ, 2000a).

No cálculo da distribuição percentual é utilizada uma série de peneiros através dos quais se faz passar a fracção insolúvel (agregados), resultante do ataque com HCl (14%) a frio por forma a separar os agregados do ligante. Como se referiu, o ataque com ácido foi realizado por filtragem a vácuo do resíduo e controlado de modo faseado para não provocar a digestão de agregados carbonatados presentes nas tomas analisadas. Este é, aliás, um constrangimento comum, que pode provocar uma subvalorização da relação entre agregado e ligante, uma vez que todos os carbonatos são, em princípio, dissolvidos (Silva, 2003).



Figura 9 – Coluna de peneiros instalada sobre agitador para separação mecânica das fracções granulométricas

O resíduo retido em cada peneiro é composto por partículas com o mesmo intervalo de dimensão granulométrica. O procedimento pressupõe a pesagem das quantidades de agregados retidas em cada um dos peneiros utilizados, dispostos em coluna vertical por ordem decrescente de abertura da malha, após agitação mecânica durante 10 minutos.

A série de peneiros utilizada incluiu o conjunto de sete peneiros com aberturas nominais de 5,0 mm; 2,5 mm; 1,25 mm; 630 μm ; 315 μm ; 160 μm e 75 μm .

Após a pesagem de cada fracção, observaram-se à lupa binocular as fracções retidas nos peneiros com abertura de malha 630 μm e de 1,25 mm, procedendo-se a um estudo comparativo entre as mesmas fracções de diferentes argamassas, particularmente no que diz respeito à natureza, forma e grau de rolamento dos agregados. Embora esta fase do procedimento se situe na caracterização petrográfica, uma vez que se realiza após a separação granulométrica dos agregados, foi enquadrada na caracterização granulométrica.



Figura 10 – Procedimento utilizado na caracterização granulométrica

3.3. Caracterização mineralógica

A caracterização mineralógica foi realizada através da técnica de difractometria de raios X (DRX), na amostra global e ainda na fracção enriquecida em ligante (fracção fina). Em amostras de argamassas antigas esta é uma técnica amplamente utilizada que permite obter informações muito significativas quanto à natureza do ligante e agregados e quanto à presença de materiais pozolânicos, bem como de produtos de alteração (Chiari et al., 1996).

Para a análise qualitativa da composição, as tomas de amostra foram sujeitas previamente a secagem em estufa ventilada a 40°C. Uma toma de 2 g foi moída para o estudo sobre a amostra global, enquanto a toma para estudo da fracção enriquecida no componente ligante foi previamente desagregada com o objectivo de separar por peneiração a fracção <106 μm até obtenção de 2 g, porquanto se considera esta fracção rica naquele componente. A figura 11 demonstra o procedimento utilizado.



Figura 11 – Procedimento utilizado na caracterização mineralógica por difractometria de raios X

O princípio teórico da difracção de raios X foi definido por W. L. Bragg em 1912. Os átomos dispostos numa rede tridimensional, nos diferentes cristais, com distâncias reticulares da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda da radiação X, permitem que um cristal funcione como uma rede de difracção de raios X.

Um feixe monocromático de raios X incidindo sobre os planos reticulares dos cristais sofre difracção sempre que se verifique a lei de Bragg (Borges, 1996), tal como se descreve na equação (3).

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3)$$

Na qual:

d_{hkl} = Afastamento entre dois planos do cristal;

θ = Ângulo formado entre os raios do feixe incidente e os planos atômicos (hkl) reflectores do cristal;

λ = Comprimento de onda dos raios X;

n = Ordem dos raios X difractados.

Como resultado da difracção obtêm-se difractogramas característicos, a partir dos quais se realizou a análise qualitativa dos compostos mineralógicos identificados. Embora todos os planos reticulares dos cristais sejam assinalados nos difractogramas, os planos basais revelam-se os mais decisivos na identificação dos minerais, uma vez que se conhece rigorosamente o seu espaçamento. Nos casos onde foram identificados compostos argilosos expansivos, realizou-se impregnação com etilenoglicol para confirmação dos mesmos.

As condições de ensaio das análises por difracção de raios X, efectuadas num difractómetro PHILIPS X'PERT utilizando a radiação $K\alpha$ do cobalto, produzida por uma ampola de raios X, foram as seguintes:

- varrimento entre 3 e 74° (2 θ);
- velocidade de varrimento de 0,05° (2 θ s⁻¹);
- tensão de filamento de 35 kV e
- tensão de corrente de 45 mA.



Figura 12 – Difractómetro de raios X, PHILIPS X'PERT

3.4. Caracterização térmica e química

A caracterização térmica e, em particular a caracterização química, compreendem um vasto processo analítico, encadeado, cujos resultados se obtêm a partir de diferentes análises que permitem quantificar principalmente os teores em carbonatos, sais solúveis, componente hidráulica (pozolanas) e a própria composição química do ligante. Naturalmente são caracterizações que complementam outras, como por exemplo a mineralógica, recorrendo essencialmente à determinação das características químicas da fracção solúvel. Contudo a quantificação de determinadas substâncias identificáveis na fracção insolúvel mereceu especial atenção.

Inspiradas na norma NP EN196 – 2 (IPQ, 2006) e suportadas por procedimentos analíticos internos do LNEC, as análises químicas por via húmida realizadas com o objectivo de determinar as características químicas da fracção solúvel, permitiram a quantificação do resíduo insolúvel, por oposição à quantificação do ligante digerido, tendo sido indispensáveis à realização dos vários ensaios subsequentes. As análises foram realizadas em duplicado para todas as amostras e todas as determinações resultam da média simples dos resultados obtidos.

3.4.1. Análise termogravimétrica e térmica diferencial

Dentre as técnicas térmicas, a análise termogravimétrica (ATG) é das mais utilizadas na medição contínua de variações de massa, em função da temperatura ou do tempo. Por um lado uma amostra aquecida a velocidade constante perde massa sempre que ocorrerem reacções de desidratação, desidroxilação ou de descarbonatação. Por outro, regista-se um ganho de massa quando ocorrem reacções como por exemplo, de oxidação, carbonatação ou hidratação. Em ambos os casos o registo é efectuado de forma quantitativa. Uma variante ao método de análise termogravimétrica, denominada análise termogravimétrica diferencial (DTG), consiste em representar o valor da derivada da variação de massa no eixo das abcissas dos termogramas (Silva, 2002).

A análise térmica diferencial (ATD) é outra técnica na qual são registadas as diferenças de temperatura entre uma substância e um material de referência em função do tempo ou da temperatura. As diferenças de temperatura são causadas pela emissão (processo exotérmico) ou absorção de calor (processo endotérmico) da substância em análise. Esta técnica permite detectar variações de massa e inclusivamente transformações estruturais. A curva ATD possibilita a obtenção de dados quantitativos a partir das áreas integradas dos picos, para além de ser característica para uma substância (Silva, 2002; Salta et al., 1994).

Como grande parte das variações de massa ocorre em intervalos de temperatura característicos da presença de determinada substância, torna-se possível identificá-la e complementar a informação obtida através da caracterização mineralógica fornecida pela difracção de raios X. Ambas as técnicas de análise térmica permitem determinar os teores de vários compostos que estão habitualmente presentes em argamassas antigas, particularmente os vários compostos de cálcio, na quantificação do carbonato de cálcio e na identificação do tipo de ligante (Silva, 2002). Não obstante a importância desta técnica analítica, a interpretação dos resultados em termos de perdas de massa, no caso dos carbonatos reflectida pela perda de CO_2 , deverá ter em conta a influência dos agregados carbonatados, quando presentes.

A partir de uma toma de 2 g de amostra reduzida por moagem à dimensão $<106\ \mu\text{m}$, realizou-se a análise termogravimétrica, utilizando-se o traçado da curva termogravimétrica diferencial (DTG) para estabelecer as temperaturas de início e de fim das perdas de massa, de modo a introduzir maior rigor na análise quantitativa dos termogramas resultantes. Foi utilizado para o efeito um sistema de análise térmica SETARAM TGA92, sob atmosfera inerte (árgon – $3\ \text{dm}^3\ \text{h}^{-1}$), com uma velocidade de aquecimento uniforme de $10^\circ\text{C}\ \text{min}^{-1}$, desde a temperatura ambiente até 1000°C .

Os resultados obtidos foram analisados utilizando os intervalos de temperatura estabelecidos como critério por vários autores (Moropoulou et al., 1995; Bakolas et al., 1998; Genestar et al., 2006; Ingo et al., 2004; Bartz & Filar, 2010; Corti et al., 2013). No primeiro intervalo, desde a temperatura ambiente (25°C) até 120°C , ocorre a perda de água adsorvida e higroscópica; no segundo intervalo ($120\text{-}200^\circ\text{C}$) ocorre a perda de água associada a sais hidratados; no terceiro intervalo ($200\text{-}600^\circ\text{C}$), ocorre perda de água estrutural dos compostos hidráulicos (aluminossilicatos hidratados, silicatos de cálcio hidratados, etc.) e em iões hidróxilo (perda de OH^- estrutural de minerais

micáceos e filossilicatos); no quarto intervalo ($> 600^{\circ}\text{C}$) ocorre a perda de CO_2 por decomposição dos carbonatos.

Normalmente o carbonato de cálcio decompõe-se entre 750°C e 850°C , no entanto dependendo do estado de cristalização, da presença de sais ou de aditivos orgânicos, da granulometria e da atmosfera utilizada na análise, a temperatura de decomposição do carbonato de cálcio pode ser inferior a este intervalo, situando-se nos 650°C para a calcite policristalina e até 850°C para espécies monocristalinas (Duran et al., 2010; Reyes-Zamudio et al., 2011). Quando estão presentes impurezas (e.g. argilas) ou cal recarbonatada, as decomposições situam-se abaixo de 850°C (Corti et al., 2013). Se ocorrer dolomite, é registado na curva DTG um duplo pico nas temperaturas 780°C e 860°C (Moropoulou et al., 1995; Paama et al., 1998).

Considerando que a reacção de descarbonatação ocorre na gama de temperaturas mencionadas, o teor percentual de CaCO_3 pode ser expresso pela equação (4).

$$\% (\text{CaCO}_3) = \frac{\% (P_{\text{CO}_2}) \times MM_{\text{CaCO}_3}}{MM_{\text{CO}_2}} \quad (4)$$

Na qual:

$\% (P_{\text{CO}_2})$ = perda de massa percentual de CO_2 ;

MM_{CaCO_3} = massa molar de CaCO_3

MM_{CO_2} = massa molar de CO_2

Pode ainda ser calculado o índice de hidraulicidade de uma argamassa a partir da razão entre a perda do CO_2 dos carbonatos, acima dos 600°C , e a perda de água, no intervalo de 200°C a 600°C , ligada aos compostos hidráulicos (Moropoulou et al., 1995; Paama et al., 1998; Bakolas et al., 1995; Duran et al., 2008). Quanto maior a razão $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, menor a característica hidráulica da argamassa. Alguns autores classificam como “verdadeiras” argamassas de cal, aquelas que apresentam índices superiores a 10; argamassas de cal hidráulica aquelas que apresentam índices de 4 a 10 e argamassas pozolânicas, aquelas cujo índice é inferior a 3 (Moropoulou et al., 1995; Ingo et al., 2004; Duran et al., 2008; Iordanidis et al., 2011; Corti et al., 2013).



Figura 13 – Termobalança SETARAM TGA92

3.4.2. Resíduo insolúvel e determinação do teor em sílica solúvel por gravimetria

A determinação do resíduo insolúvel através de análise química por via húmida baseia-se genericamente no ataque ácido da amostra com ácido clorídrico (HCl) ou com ácido nítrico (HNO_3). É habitualmente utilizado para estimar a razão entre ligante e agregados de natureza não calcária. O ligante é definido a partir do material que foi solubilizado no ácido e o resíduo insolúvel corresponde aos agregados não carbonatados insolúveis no ácido.

Anteriormente objecto de discussão, a utilização de ataques ácidos em amostras com teores de agregados carbonatados apreciáveis, cuja solubilização é inevitável, pode conduzir a uma subavaliação do resíduo insolúvel e a uma sobrevalorização do teor em ligante. Para mitigar este inconveniente aconselha-se a comparação dos resultados obtidos, quer pelo resíduo insolúvel obtido com o ataque ácido utilizado no procedimento para a caracterização granulométrica, quer pela quantificação dos teores em carbonatos obtidos a partir da análise térmica. A comparação com a avaliação da percentagem, em volume, do teor em agregados carbonatados resultante da contagem de pontos aplicada na caracterização petrográfica, deverá ser ainda considerada.

O ataque com ácido nítrico (1:10) foi realizado sobre uma porção de 1 g, obtida após desagregação e moagem de 10 g da fracção global. Da análise obteve-se o filtrado (solução) que foi posteriormente utilizado para a determinação do teor em sílica solúvel.

À toma de amostra vertida para um copo de 400 ml, adicionou-se 100 ml de água destilada fria, agitando em agitador mecânico sem aquecimento, durante 2 minutos. Em seguida adicionou-se 40 ml de HNO_3 (1:10) e 60 ml de água destilada fria.

Agitou-se durante mais 30 minutos e verificou-se no final o pH. Para $\text{pH} > 1$, o procedimento prevê adição de ácido, com agitação durante 15 minutos. Esta operação deve repetir-se tantas vezes quantas as necessárias até garantir que $\text{pH} \leq 1$. O resíduo obtido foi filtrado com auxílio de funil e papel de filtro médio. Posteriormente foi lavado com água destilada fria e calcinado, com subida de temperatura por patamares até atingir os 1000°C . Após a calcinação determinou-se o resíduo insolúvel por pesagem até obtenção de massa constante.

À solução filtrada adicionou-se 10 ml de HCl concentrado e levou-se à evaporação total a 100°C , de modo a precipitar a sílica solúvel. Após a evaporação total adicionou-se 5 ml de água destilada fria e 10 ml de HCl concentrado. Simultaneamente preparou-se uma solução de óxido de polietileno a 0,25%, da qual se adicionou 5 ml à solução anterior, agitando em agitador mecânico durante 2 minutos. Adicionou-se 10 ml de água destilada e agitou-se a solução novamente em agitador mecânico durante 2 minutos, repousando 5 minutos. Procedeu-se à filtração com auxílio de funil e papel de filtro médio, desprezando a solução filtrada. O resíduo foi lavado com HCl (1:19) pelo menos cinco vezes. A lavagem prosseguiu com água destilada abaixo do ponto de ebulição até ausência de cloretos. Por fim calcinou-se o resíduo, iniciando com subida progressiva da temperatura por patamares até atingir os 1000°C . Após a calcinação determinou-se o teor em sílica solúvel por pesagem até obtenção de massa constante.

A presença de sílica solúvel pode indiciar a ocorrência de ligantes hidráulicos, compostos hidráulicos, ou que confirmam hidraulicidade à argamassa, como são os casos das pozolanas naturais ou artificiais. À semelhança de outras, esta deverá ser complementada com os resultados obtidos em outras caracterizações, como é o caso da caracterização mineralógica.

3.4.3. Sulfatos. Determinação do teor por gravimetria

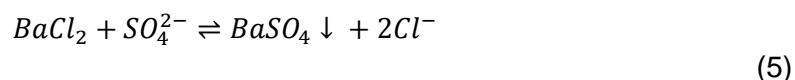
Os sulfatos quando presentes na constituição das argamassas podem ter a sua origem em contaminações externas, traduzindo acções agressivas do meio ambiente. Podem ainda ocorrer como resultado de alteração ou por via de adições de compostos sulfatados como é o caso do gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

A determinação do teor em sulfatos por gravimetria foi baseada na norma NP EN 196 – 2 (IPQ, 2006), da qual se transcreve o procedimento do ensaio:

De 10 g da fracção global moída, tomou-se 1 g para um copo de precipitação. Adicionou-se à toma de amostra 90 ml de água fria destilada, que se agitou vigorosamente enquanto se adicionou, de seguida, 10 ml de HCl concentrado. A solução foi aquecida lentamente numa placa térmica durante 15 minutos, mesmo abaixo do ponto de ebulição, enquanto se esmagou a amostra com a extremidade plana de um agitador de vidro. Terminada a digestão, filtrou-se o resíduo num papel de filtro médio, lavando completamente com água quente até desaparecimento de cloretos, confirmado pelo ensaio do nitrato de prata (IPQ, 2006) e levando o volume final da solução filtrada a 250 ml.

A solução foi levada à ebulição durante 5 minutos numa placa térmica e, em seguida, lentamente juntou-se, com uma pipeta, 10 ml de solução de $BaCl_2$ (solução a 10% volume), agitando vigorosamente. A solução foi mantida em ebulição durante 30 minutos, repousando durante pelo menos 12 horas até ocorrer precipitação.

A equação (5) traduz a reacção de formação do sulfato de Bário que precipita.



Procedeu-se então à filtragem da solução em papel de filtro fino, com auxílio de funil, lavando o resíduo com água mesmo abaixo do ponto de ebulição até o completo desaparecimento de cloretos. Calcinou-se o resíduo a $1000^\circ C$ até obter massa constante e efectuou-se a pesagem.

O cálculo do teor de sulfatos, em percentagem, é expresso pela equação (6) [IPQ, 2006].

$$SO_3 = \frac{m_{10} \times 0,343 \times 100}{m_9} = 34,3 \times \frac{m_{10}}{m_9} \quad (6)$$

Na qual:

m_9 = massa da toma para ensaio;

m_{10} = massa do sulfato de Bário

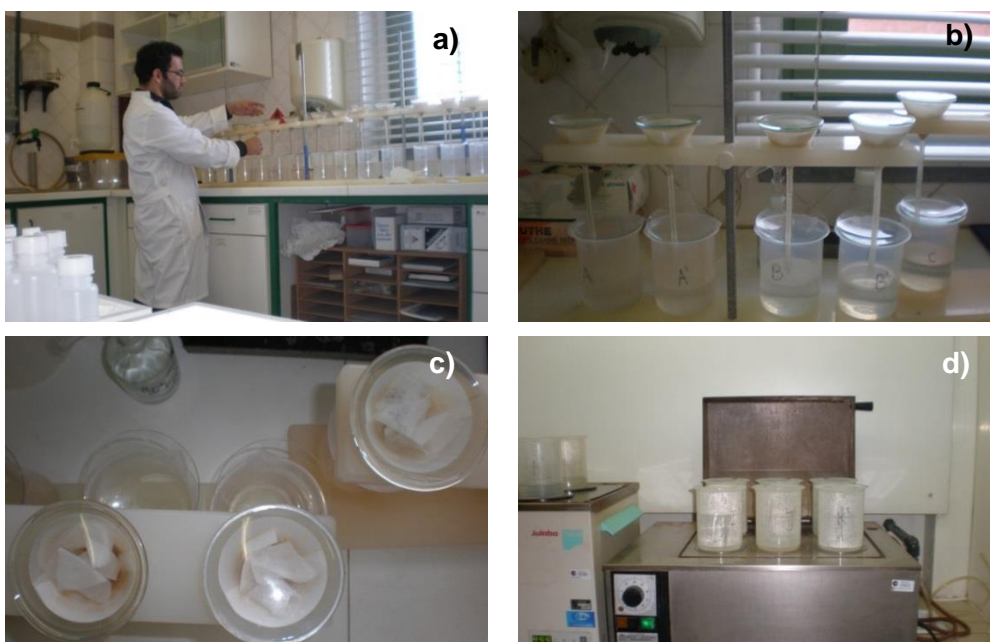


Figura 14 – Procedimento de filtragem [a), b) e c)] e evaporação total para a precipitação de sílica solúvel [d)].

3.4.4. Espectrofotometria de absorção atômica. Determinação do teor em álcalis

A espectrofotometria de absorção atômica (EAA) é um método analítico que permite estimar, a partir da fracção solúvel, o teor em sais solúveis (Silva, 2002) e avaliar a presença de compostos (álcalis) que potenciam a formação de sais. Na tradição de caracterização dos cimentos e argamassas, de entre todos os metais alcalinos, apenas o sódio e o potássio são considerados. A determinação da presença destes compostos é de particular importância no que diz respeito ao diagnóstico das causas de degradação.

Nas argamassas de cal os álcalis podem ser provenientes, quer de ambientes cuja exposição facilite o seu acesso (presença de sulfatos típicos dos constituintes do cimento Portland quando este ocorra nas suas imediações), quer da própria matéria-prima utilizada na sua constituição. As rochas carbonatadas, em particular os calcários e as margas, e ainda o combustível utilizado (carvão), são os principais agentes responsáveis pelo fornecimento de álcalis (Fernandes, 2005). Os minerais dos agregados, como os feldspatos, a ilite e as micas (Wigum, 1995) e/ou fontes externas, como a água do mar ou a sua aplicação na amassadura também podem fornecer estes compostos. A presença de uma elevada concentração de álcalis provoca o aumento de iões hidróxido e a subida do pH do meio, potenciando a ocorrência de reacções álcalis-sílica (ACI, 1998).

Para a determinação dos álcalis na fracção solúvel, utilizou-se o mesmo procedimento aplicado na determinação do resíduo insolúvel, até à obtenção da solução filtrada, com excepção da toma inicial, que neste caso foi de 2 g. Efectuou-se a lavagem até perfazer um volume final da solução de 250 ml, tendo sido previamente transferida para balão volumétrico de 250 ml. Após a lavagem desprezou-se o resíduo filtrado.

As soluções resultantes deste ensaio foram testadas quanto à sua concentração. Como os valores de absorvância para os elementos Na e K não coincidiram com os valores estimados das curvas de calibração respectivas, obtidas através das soluções padrão, procedeu-se à diluição das soluções. Os factores de diluição variaram entre 10 e 20.

Quanto ao método utilizado, a absorção atômica, é baseado na capacidade que os átomos, no estado gasoso, têm para absorver energia quando se encontram no estado fundamental. Quando uma radiação de determinado comprimento de onda passa através dum vapor contendo átomos no estado fundamental, alguns desses átomos podem absorver energia e passar a um estado excitado. A energia necessária para provocar a passagem do estado fundamental ao estado excitado é diferente para cada espécie atômica. Cada átomo tem apenas um estado excitado e a cada elemento corresponde um comprimento de onda característico. Apenas os fotões correspondentes aos comprimentos de onda específicos dos vários estados excitados podem ser absorvidos (Salta et al., 1994).

A análise foi efectuada num espectrofotómetro de chama Shimadzu AA-6300, utilizando lâmpadas de cátodo oco de cada elemento a analisar (Na e K) e chama de atomização ar-acetileno. Uma diferença de potencial aplicada entre o ânodo e o

cátodo produz ionização do gás inerte; os iões formados colidem com o cátodo e provocam a libertação de átomos do metal a analisar. A colisão entre os átomos e os iões provoca a excitação dos primeiros. Estes ao regressarem ao estado fundamental emitem energia correspondente ao seu comprimento de onda (Salta et al., 1994).

Os cálculos, de acordo com as equações (7), (8) e (9), são apresentados em fórmula de óxidos de sódio e potássio e convertidos em percentagem de Na_2O equivalente conforme convencionado na literatura de referência (Hobbs, 1988; Poole, 1992):

$$\% (K) = [K] \times fd \times 25 \times (t_i)^{-1}$$

$$\% (Na) = [Na] \times fd \times 25 \times (t_i)^{-1}$$

(7)

$$\% (K_2O) = \% (K) \times \left[\frac{Mr(K_2O)}{2 \times Ar(K)} \right]$$

$$\% (Na_2O) = \% (Na) \times \left[\frac{Mr(Na_2O)}{2 \times Ar(Na)} \right]$$

(8)

$$\% (Na_2O)_{equivalente} = \% (Na_2O) + [0,658 \times \% (K_2O)]$$

(9)

Nas quais:

$[K]$; $[Na]$ = concentração elementar de K e Na na solução (mg/l);

fd = factor de diluição;

t_1 = toma inicial da amostra (mg);

Ar = massa atómica relativa;

Mr = massa molecular relativa.



Figura 15 – Espectrofotômetro de chama Shimadzu AA-6300

3.4.5. Cloretos. Determinação do teor por potenciometria directa

Como já foi referido, a determinação de sais na composição das argamassas permite avaliar o estado de conservação das argamassas e contribuir para o diagnóstico das causas de degradação. A presença de sais como os cloretos resulta, por vezes, da exposição prolongada a agentes salinos, como é o caso da água do mar ou da água salobra. A cristalização de sais solúveis conduz na maior parte das vezes a uma degradação da estrutura porosa, provocando deficiências na coesão com o aumento das tensões internas, que podem originar a desintegração do material (Gonçalves & Rodrigues, 2010).

A determinação do teor em cloretos foi realizada por potenciometria directa na mesma solução preparada para a análise espectrofotométrica de absorção atómica.

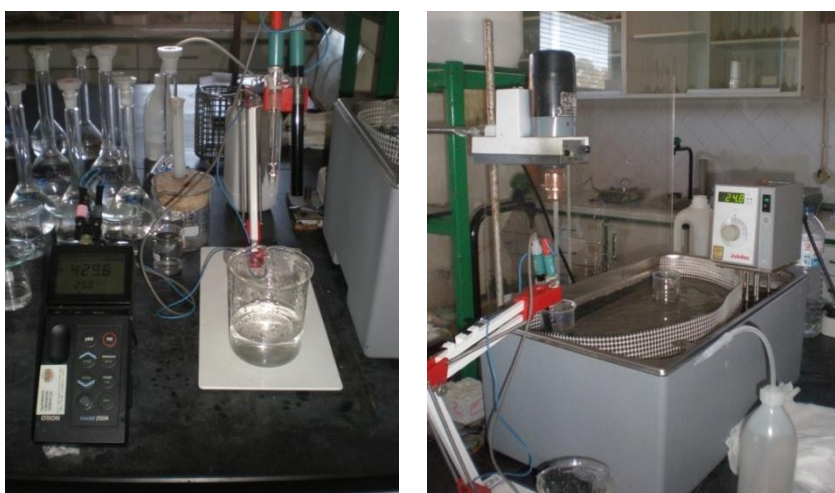


Figura 16 – Equipamentos utilizados na determinação da potenciometria directa

A análise efectuada teve por base um procedimento interno LNEC utilizado na determinação do coeficiente de difusão de cloretos no betão. A determinação do teor em cloretos divide-se em duas fases; a primeira consiste no traçado da curva de calibração e a segunda na leitura do potencial directo na amostra.

No início da série de leituras realizou-se a curva de calibração a partir de padrões de ião cloreto, preparados de uma solução de NaCl de concentração conhecida, com concentrações de 100, 20, 10, e 4 ppm. Após a preparação dos padrões, procedeu-se à leitura do seu potencial, utilizando uma solução estabilizadora dos iões cloreto (CISA) para a construção da curva de calibração. A solução CISA resultou da diluição de 15,1 g de NaBr em 75 ml de HNO₃ concentrado e água ultrapura até perfazer um volume final de 1000 ml.

Foram adicionados 25 ml de solução CISA a 25 ml da fracção solúvel da amostra a analisar. A análise foi realizada uma vez mais em duplicado e para duas tomas de solução padrão distintas, uma de 10 ppm e outra de 100 ppm. Foram então adicionados 25 ml das soluções padrão à fracção solúvel da amostra, em separado, tendo esta sido colocada num banho termostaticado a 25°C. Realizou-se por fim a medição de potencial das soluções utilizando um eléctrodo de referência de Ag/AgCl de dupla junção e um eléctrodo selectivo de cloretos e verificou-se na curva de calibração a aceitabilidade do potencial obtido (mV).

Da curva de calibração obtida é traçada a recta de melhor ajuste para a aquisição dos parâmetros de cálculo da concentração em cloretos. A concentração e o teor percentual em cloretos são resultado da transformação matemática efectuada através da expressão (10), na qual se utilizam os parâmetros da recta para estabelecer a relação de ajuste entre as leituras de potencial das amostras e as leituras de referência.

$$E = m \ln[Cl^-] + b \quad (10)$$

Na qual:

E = potencial (mV);

m = declive da recta;

$\ln[Cl^-]$ = logaritmo neperiano da concentração (ppm) em iões cloreto;

b = ordenada na origem

A determinação da concentração em iões cloreto nas amostras analisadas foi efectuada utilizando os parâmetros m e b , definidos como constantes para as concentrações de referência obtidas pela calibração, como indica a equação (11). Finalmente o teor percentual em cloretos foi calculado através da expressão (12).

$$[Cl^-] = e^{\left(\frac{E-b}{m}\right)} \quad (11)$$

$$\% (Cl^-) = \frac{[Cl^-] \times 2,5}{m_a} \quad (12)$$

Na qual:

m_a = massa da amostra na toma de 25 ml (expressa em mg), calculada através do seguinte quociente:

$$m_a = \frac{m_t \times 1000 \times 25}{V_i}$$

No qual:

m_t = massa da toma inicial para análise (g)

V_i = volume da solução preparada para a análise, medido em balão volumétrico (ml)

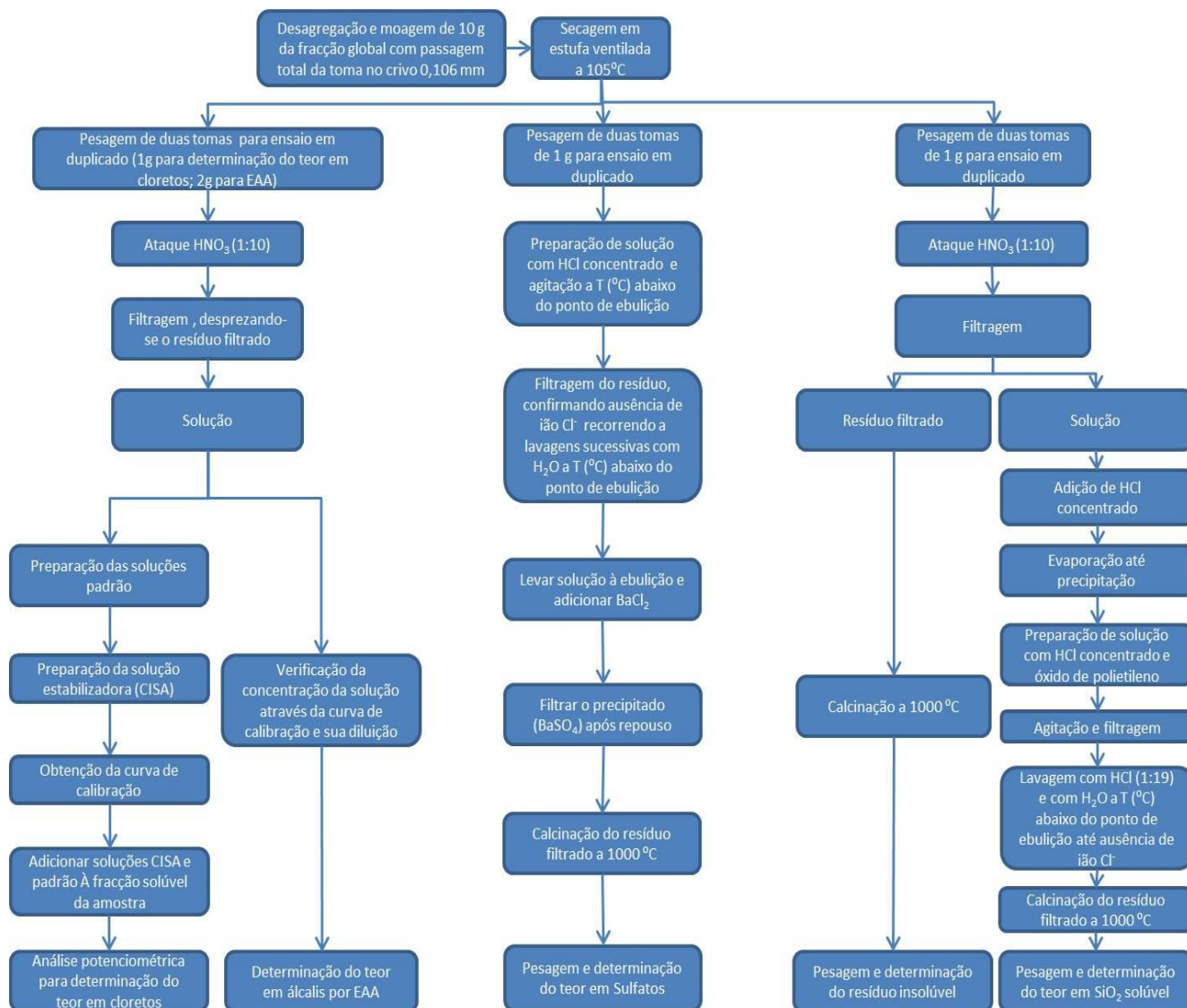


Figura 17 – Fluxo de procedimentos aplicados na análise química por via húmida

3.5. Caracterização petrográfica

A análise petrográfica inclui diferentes tipos de análise a diferentes escalas de observação, macroscópica e microscópica. É, no entanto, frequentemente realizada recorrendo à microscopia óptica petrográfica de luz polarizada (em modo de transmissão ou de reflexão).

Entende-se por petrografia todo o estudo sistemático e descritivo de materiais pétreos. Porém também se aplica ao estudo óptico de outros tipos de materiais artificiais, como as argamassas e betões, tendo metodologicamente sido aperfeiçoada e adequada ao estudo destes materiais durante o séc. XX.

São vários os autores que a consideram fundamental na caracterização de argamassas antigas (e.g. Riccardi et al., 1998; Moropoulou et al., 2000; Pavía & Caro, 2007) em particular nos casos em que a estimativa do ligante, através de análise

química por via húmida por ataque ácido, pode conduzir a uma subvalorização dos agregados carbonatados (Silva, 2003; Mertens et al., 2009), quando presentes. A partir da observação de lâminas delgadas ao microscópico óptico petrográfico, em luz transmitida, é possível a identificação de vários compostos na fracção agregados, como por exemplo, litoclastos, bioclastos e fragmentos cerâmicos, assim como a sua morfologia e textura. É também possível avaliar o seu grau de selecção e o seu estado de alteração. Quanto ao ligante, Callebaut et al., 2001, refere a importância da observação do grau de cristalização. A observação do tipo de porosidade, da presença ou ausência de microfracturação (muitas vezes relacionada com o processo de endurecimento) e da presença ou ausência de nódulos de cal (Elsen et al., 2004) são também outros aspectos a considerar. É possível ainda reconhecer a presença de substâncias neoformadas e observar produtos de reacção entre agregados e ligante.

A identificação dos constituintes naturais presentes na argamassa pode auxiliar na interpretação da sua proveniência geológica, permitindo estabelecer potenciais locais de extracção dos materiais utilizados no fabrico das argamassas (Candeias et al., 2005).

No estudo petrográfico aplicaram-se os conceitos gerais da cristalografia e mineralogia, documentados em literatura de referência (Deer et al., 2000; Klein et al., 1993), utilizando como base de trabalho algumas recomendações de normas que suportam a caracterização petrográfica (ASTM, 2003; ASTM, 2010; IPQ, 2000b).

Foram observados os aspectos gerais das argamassas, os graus de selecção e de rolamento dos agregados, o grau de homogeneidade e de cristalização do ligante e a presença de porosidade e microfracturação. Foram ainda observados e estudados os diferentes tipos de fases minerais presentes nos agregados e, sempre que possível, observadas as substâncias de neoformação (dispersas no ligante ou na interface ligante/agregado ou ainda associadas aos agregados).

A preparação das amostras foi realizada com a finalidade de obtenção de lâminas delgadas para observação em luz transmitida, através de microscópio petrográfico, respeitando o fluxo de trabalhos registado na figura 18. Após a selecção da amostra a caracterizar, procedeu-se à impregnação a vácuo com resina epoxídica, de modo a consolidar a amostra, preparando-a para as operações de corte e desgaste subsequentes. A impregnação a vácuo permite uma maior eficácia na consolidação, uma vez que o ar presente nos poros da amostra (ou fluídos), por diferença de pressão, é substituído pela resina. O endurecimento total da resina ocorreu após um período de doze horas, depois do qual se procedeu ao corte para obtenção de uma fatia com cerca de 5 mm de amostra impregnada. A operação seguinte envolveu a preparação da fatia impregnada, a qual foi previamente desgastada a fim de ser colada à lâmina de vidro. Após a colagem, a preparação (conjunto lâmina de vidro e fatia de amostra impregnada) foi sujeita a pressão e aquecimento (a 40 °C) durante sensivelmente 12 horas. A preparação foi novamente desgastada com auxílio de uma emulsão abrasiva e polida até obtenção de uma espessura final da amostra com 0,03 mm.

As lâminas delgadas foram realizadas utilizando sistemas de corte da marca BUEHLER e equipamentos de impregnação, corte e desgaste da marca LOGITECH.

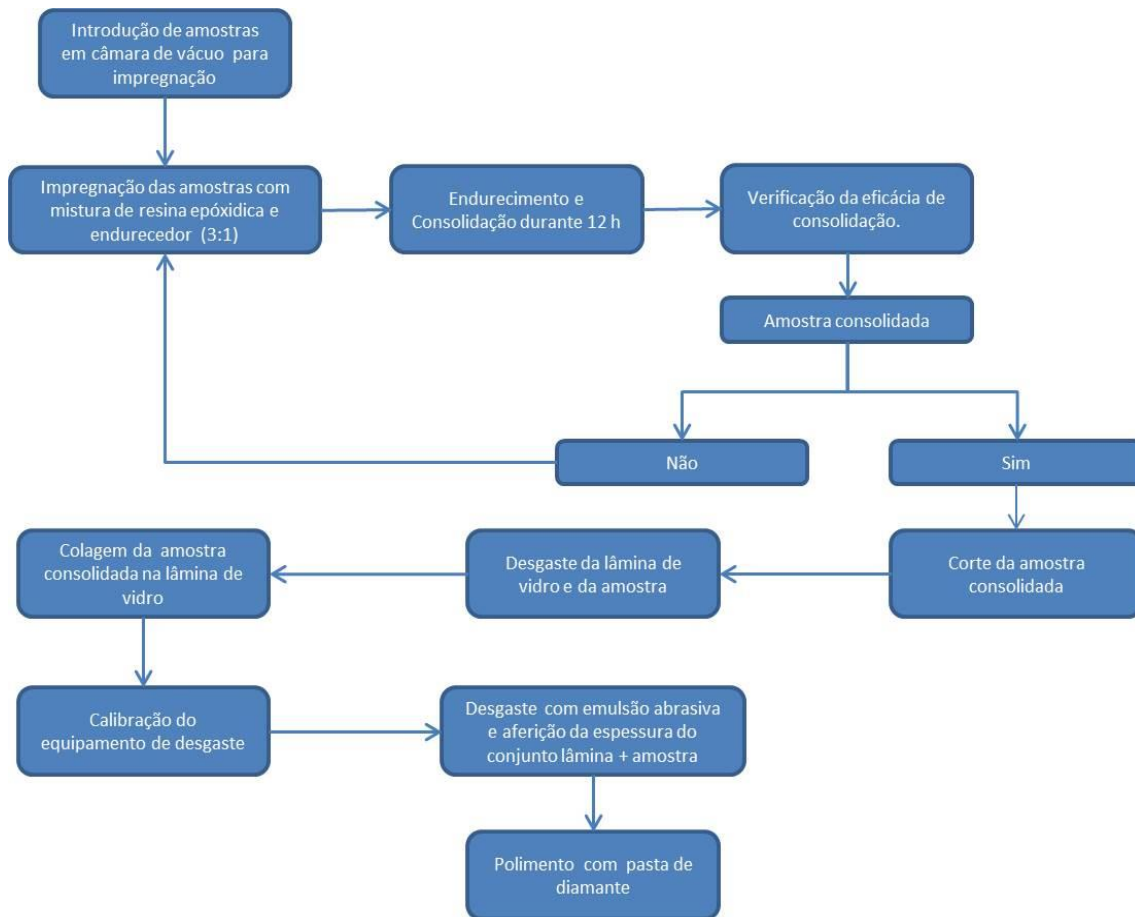


Figura 18 – Preparação de lâminas delgadas. Fluxo de trabalho

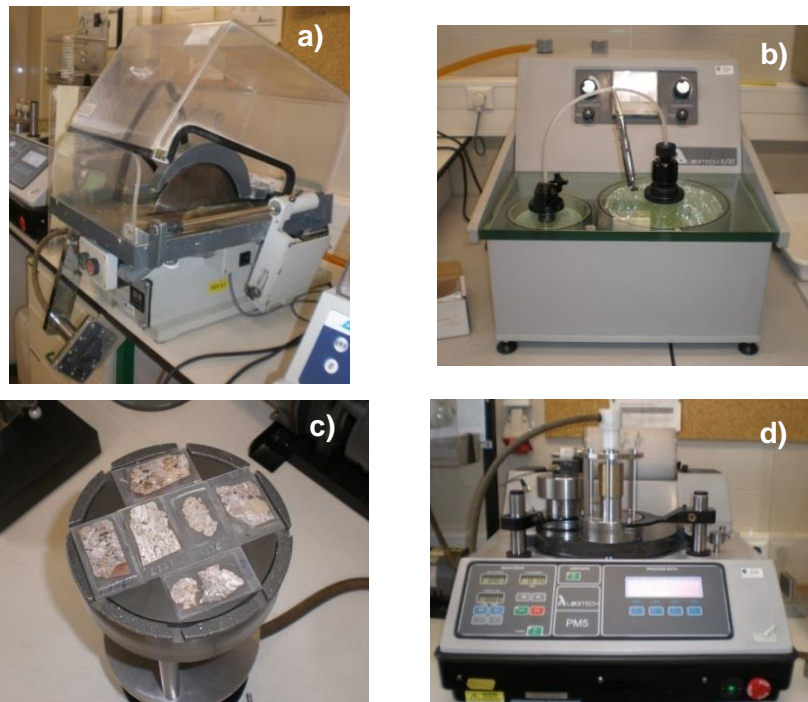


Figura 19 – Preparação de lâminas delgadas. Corte [a)], impregnação de amostras [b)] e desgaste [c), d)]

3.5.1. Análise petrográfica modal por contagem de pontos

A análise quantitativa dos constituintes de uma amostra é uma parte essencial da petrografia. Para determinar os volumes de componentes de uma amostra, em lâmina delgada, é necessário recorrer a técnicas de quantificação microscópicas, nas quais se inclui o método de contagem de pontos, ou seja a análise petrográfica modal.

A identificação sistemática e a contagem de partículas, de modo a estimar as proporções volumétricas numa superfície de amostra ou numa lâmina delgada, apoia-se no princípio de que uma secção da amostra é cortada de tal forma que os seus constituintes estão dispostos aleatoriamente e que a área analisada é suficientemente representativa. A relação proposta por Delesse, 1848, assume que a quantificação espacial de um componente reflecte uma proporcionalidade directa com o volume ocupado pelo mesmo componente. Assim, a contagem efectiva de pontos de determinado componente traduz uma proporção volumétrica relativa à sua ocorrência numa amostra.

A precisão dos métodos de contagem de pontos depende do número de pontos contados, da dimensão das partículas e da área analisada. Van der Plas & Tobi, 1965, estabeleceram a estimativa do erro associado à contagem de um componente, através de uma projecção gráfica, na qual é relacionado o número total de pontos contados e o volume relativo desse componente na amostra global (cf. figura 20). A utilização deste método foi alvo de discussão entre outros autores (e.g. Nielsen & Brockman, 1977; St. John et al., 1998) que a consideraram pouco adequada no caso de amostras muito heterogéneas, cujos agregados se apresentem com elevado grau de selecção, mal calibrados.

A norma ASTM C457 – 12 (ASTM, 2012) estabelece o número mínimo de contagens a efectuar em amostras de betões. Não existindo um documento normativo específico para argamassas, a transposição desta norma para argamassas é, no entanto, suficientemente ajustável. É estabelecido um número mínimo de pontos a considerar para a determinação do conteúdo de vazios, podendo ser aplicado na contagem de outros componentes. O número mínimo de pontos está dependente da dimensão máxima dos componentes na amostra.

A comissão técnica RILEM TC 167-COM propôs duas recomendações destinadas ao estudo quantitativo de argamassas antigas através de microscopia óptica (RILEM, 2000; 2001). Estas recomendações são provavelmente a referência mais actualizada no que diz respeito a este tipo de caracterização. Ambas abordam o cálculo da relação ligante/agregado e a expressão dos resultados tendo em conta o conteúdo de agregados carbonatados e nódulos de cal.

As equações (13) e (14) estabelecem o cálculo da razão ligante/agregado.

$$F = \frac{\text{volume de ligante (n}^\circ \text{ pontos contados)}}{\alpha \times \text{volume dos agregados (n}^\circ \text{ pontos contados)}} \quad (13)$$

$$\alpha = \frac{\text{densidade dos agregados} \times MM (CaCO_3)}{1,1 \times \text{densidade do ligante} \times MM [Ca(OH)_2]} \quad (14)$$

Nas quais:

F = razão ligante/agregado;

1,1 = factor de correcção assumindo a presença de 10%, em massa, de água no fabrico do ligante;

$MM (CaCO_3)$ = Massa molar da calcite;

$MM [Ca(OH)_2]$ = Massa molar da portlandite

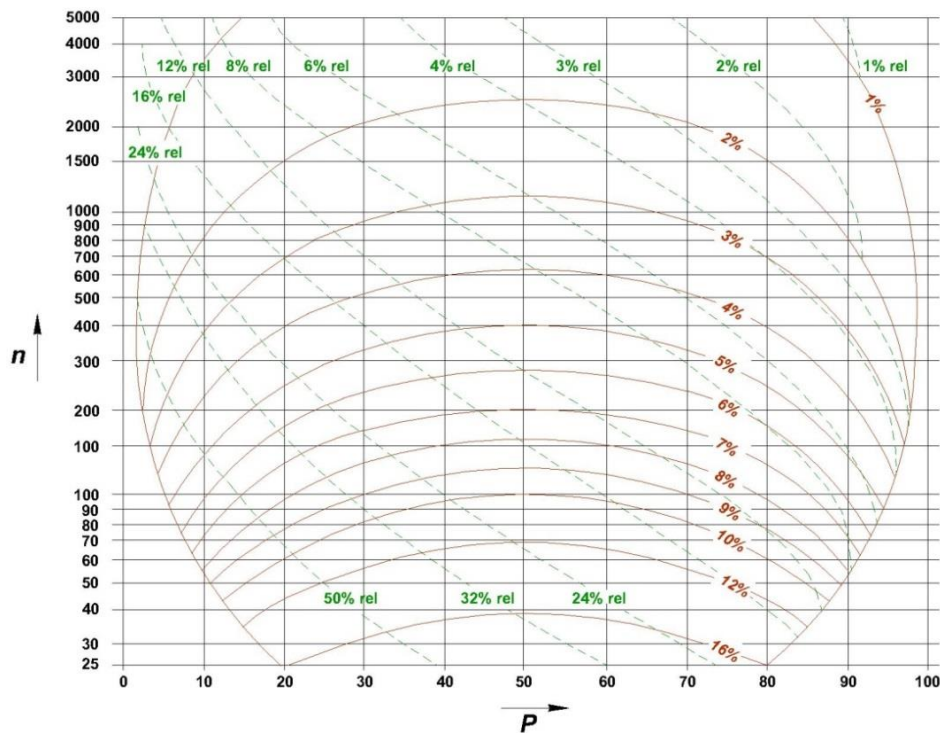


Figura 20 – Gráfico para estimativa do erro na contagem de pontos. (n) - número total de pontos quantificados numa amostra; (P) – percentagem, em volume, obtida para um determinado componente. O erro relativo é lido na linha a traço interrompido (verde), no ponto de intersecção de n e P , e o desvio padrão, no intervalo de confiança de 95%, é lido na linha sólida (Adaptado de Van der Plas & Tobi, 1965).

Na tabela 5 apresentam-se as densidades de alguns dos constituintes mais comuns nas argamassas antigas.

Tabela 5 – Densidades dos principais constituintes de argamassas
(adaptado de Mertens et al, 2009)

Constituintes	Densidade estimada (g cm ⁻³)	Fonte
Agregados (Areia s/l.)	2,7	RILEM TC 167-COM
Cerâmica	2,0	Mertens et al., 2009
Ligante	1,3	RILEM TC 167-COM
Nódulos de cal	1,9	Mertens et al., 2009

Os nódulos de cal têm a sua origem no processo de fabrico das argamassas, por exemplo na cal com deficiente ou rápida hidratação. São constituintes que ocorrem com frequência em argamassas antigas e que possuem propriedades físicas e químicas distintas da matriz ligante. A sua quantificação deve, portanto, ser realizada separadamente. A razão para esta separação prende-se com o facto de estes nódulos possuírem a mesma função que os agregados (Elsen, 2006). Para o cálculo da proporção agregado/ligante, é válido incluir os nódulos de cal quer no conjunto dos agregados, quer no ligante (RILEM, 2000).

A precisão da análise é também abordada nas recomendações da comissão técnica RILEM TC 167-COM. No que diz respeito ao erro associado à amostragem, este depende da dimensão e do número de espécimes estudados. Normalmente uma lâmina delgada é constituída por um fragmento único de amostra, no entanto podem ser incluídos vários fragmentos, de modo a aumentar a representatividade da análise se uma argamassa não for homogénea. Quanto ao erro associado ao número de pontos mínimos a contabilizar numa amostra, é referido como referência o estudo de Van der Plas & Tobi, 1965, no seu cálculo. Na maior parte dos casos o número de pontos requeridos fixa-se abaixo dos 1000. Devido ao erro de amostragem, a melhoria da precisão analítica na maioria dos casos pode ser pouco significativa mesmo se o número de pontos registados for superior. Preferencialmente deve ser contabilizado um mínimo de 600 pontos (RILEM, 2001).

O método de quantificação utilizado procurou atender à minimização do erro na contagem de pontos e respeitar as recomendações da RILEM (RILEM, 2000; 2001). A contagem de pontos foi realizada em intervalos regulares de 0,5 mm em cada eixo, até obtenção de pelo menos 1000 contagens, percorrendo o máximo de área possível em cada amostra analisada. Foi utilizado um contador mecânico de pontos de marca PELCON acoplado à platina do microscópio petrográfico de marca LEICA DM 2500P, ambos cedidos pelo Laboratório HERCULES da Universidade de Évora. As demais observações petrográficas foram realizadas em microscópio petrográfico da marca Olympus com um sistema de vídeo CCD Sony para aquisição de imagens, equipado com 4 objectivas de ampliações: 4x, 10x, 20x e 40x.

O sistema mecânico de contagem de pontos possibilita movimentar por translação a lâmina delgada no plano horizontal, segundo dois eixos ortogonais. A translação do eixo horizontal é automatizada, enquanto a do eixo vertical é accionada manualmente. Após o registo de um ponto no eixo horizontal (numa linha), o mecanismo move automaticamente a lâmina delgada para o ponto seguinte, que é definido como o limite

do intervalo da translação. Este intervalo, ou comprimento entre pontos a registar, é definido tendo em conta a dimensão média dos componentes observados e não poderá ser superior à dimensão do maior componente. Terminada a contagem ao longo do eixo horizontal, move-se o sistema verticalmente até atingir o limite do intervalo e realiza-se a contagem de novo ao longo do eixo horizontal, procedendo-se sucessivamente da mesma forma até o término da análise. O sistema mecânico é comandado por uma unidade de registo de contagens, accionada a cada registo, que é computadorizada e está associada a *software* próprio. Todos os pontos correspondentes a um componente são registados ao longo da operação, obtendo-se no final uma percentagem volumétrica relativa a cada um. Devido à dimensão heterogénea dos componentes, utilizaram-se na identificação diferentes objectivas com várias ampliações.



Figura 21 – Microscópio petrográfico LEICA DM 2500P com contador de pontos PELCON acoplado

3.6. Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural de argamassas tem como finalidade a interpretação das causas de degradação e a caracterização da natureza dos materiais constituintes, incidindo principalmente no estudo da microtextura, porosidade e microfissuração e na análise de substâncias neoformadas.

Em muitos casos as causas de degradação estão relacionadas com a presença de determinados compostos que, pela complexidade de detecção, devem ser investigados através de meios experimentais mais avançados. Até à década de 80 do século passado, a caracterização de argamassas históricas foi principalmente baseada em métodos tradicionais de análise química, levando a que muitas vezes a interpretação dos resultados não possibilitasse um conhecimento pormenorizado dos seus constituintes (Elsen, 2006). A partir dessa altura a utilização de análises microscópicas complementares tornou-se uma mais-valia para a compreensão e conhecimento da natureza dos seus constituintes.

Um dos meios experimentais que mais contribuem para esta caracterização é a microscopia electrónica de varrimento complementada com sistemas de microanálise elementar de raios X por dispersão em energias (MEV/EDS). Esta técnica permite um varrimento da amostra por um feixe de electrões focado numa superfície. O princípio teórico de funcionamento baseia-se sobretudo na incidência e emissão de feixes de electrões dos materiais, de modo a produzir imagens morfológicas. A incidência do feixe de electrões provoca dois tipos de interacção; uma com mudança de trajectória e outra com a perda de energia. Cada radiação sofre interacções com o material. A sua emissão depende essencialmente do seu poder penetrante (energia) e da profundidade a que é produzida. A radiação emitida pela amostra pode ser de vários tipos: electrões secundários, electrões rectrodifundidos, catoluminescência, raios X, electrões Auger e electrões transmitidos (Sá, 1988).

O espectrómetro de dispersão de energias (EDS) é composto por um detector que recolhe todo o espectro de raios X emitido pela amostra e que é transmitido, após processamento, a um analisador multicanal, permitindo o registo imediato do espectro adquirido.

As amostras foram metalizadas com liga de ouro para possibilitar boa condutividade eléctrica superficial e analisadas em vácuo num microscópio electrónico de varrimento de marca comercial JEOL 6400 com espectrómetro de raios X dispersivo de energias OXFORD INCA X-Sight. As mesmas condições experimentais foram garantidas para todas as amostras analisadas em fractura fresca, utilizando voltagem do feixe electrónico de 15 keV a uma distância da amostra de 15 mm. Obtiveram-se imagens topográficas a partir da emissão de electrões secundários e realizaram-se pontualmente análises elementares.

Inicialmente esta caracterização pretendia ser transversal a todas as amostras, no entanto por imperativos técnicos e académicos o número de amostras analisadas foi reduzido, incidindo apenas nas que se consideraram mais pertinentes do ponto de vista composicional e, principalmente, aquelas que apresentaram resultados de caracterização física e mecânica que anteviam a presença de compostos não detectados através de outros métodos experimentais. Esta técnica analítica merece particular destaque no final do estudo global de caracterização. A produção dos diferentes resultados analíticos e a consequente identificação de possíveis inconsistências ou a suspeita de determinadas ocorrências não identificadas, levou a que a caracterização microestrutural fosse a última a ser realizada na sequência de trabalhos previstos.

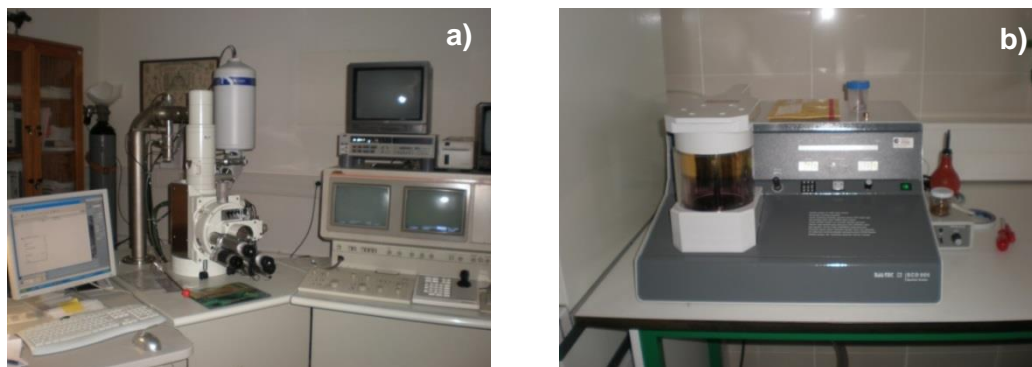


Figura 22 – Microscópio electrónico de varrimento JEOL 6400 [a)] e câmara de recobrimento das amostras para análise ao MEV/EDS [b)]

3.7. Caracterização física

O conhecimento das características físicas das argamassas antigas permite avaliar o seu estado de conservação, porquanto se trata de uma condição essencial para a planificação das estratégias de reabilitação.

A determinação de parâmetros como o coeficiente de capilaridade, a massa volúmica aparente e a porosidade aberta, permitem aceder ao conhecimento da influência da estrutura porosa na resistência das argamassas e à influência da absorção de água no comportamento global de uma argamassa.

Contudo existem à partida algumas dificuldades na avaliação destas características que se prendem com dois aspectos. O primeiro tem que ver com a insuficiente disponibilidade de amostra. Este foi, aliás, um aspecto que inviabilizou a avaliação destas características em todas as amostras. O segundo aspecto relaciona-se com o facto de as amostras não possuírem coesão e regularidade de forma suficientes para se aplicarem testes físicos (e mecânicos) normalizados (Magalhães & Veiga, 2009).

Apesar destas limitações foram realizados ensaios de absorção capilar numa grande parte das amostras, utilizando a técnica adiante descrita. Os ensaios para determinação da massa volúmica aparente e porosidade aberta foram aplicados como análise complementar às caracterizações física e, sobretudo, mecânica, porquanto se levantaram algumas dúvidas nos resultados obtidos que justificaram a realização dos mesmos. As questões levantadas permitiram aprofundar o conhecimento sobre a porosidade daquelas amostras, apesar destes ensaios não terem sido previstos inicialmente no fluxo geral de caracterização.

Na figura 25 apresenta-se o fluxo de procedimentos detalhado aplicado na caracterização física.

3.7.1. Absorção de água por capilaridade

O processo de determinação da água absorvida, por capilaridade, de provetes de amostras de argamassas antigas irregulares e friáveis, consiste na aplicação de uma

técnica desenvolvida por Veiga & Júnior, 2000, na qual as amostras em contacto com água são pesadas após decorridos vários períodos de tempo pré-estabelecidos. Os resultados obtidos pelo ensaio exprimem-se pelos valores da razão entre a massa de água absorvida por unidade de área entre dois instantes e a diferença entre as raízes quadradas desses tempos (Veiga et al., 2004), conforme consta da equação (15). Os coeficientes de capilaridade por contacto (C_{cc}) mais relevantes são os calculados aos 5 minutos e entre os períodos de 10 e 90 minutos.

$$C_{cc} = \frac{M_{t_2} - M_{t_1}}{\frac{1}{t_2^2} - \frac{1}{t_1^2}} \quad (15)$$

Em argamassas antigas, o coeficiente de capilaridade é uma forma de avaliação da compacidade. Assumindo que o ligante está completamente carbonatado, e que o volume de vazios é reduzido, o coeficiente de capilaridade em conjunto com a avaliação da resistência possibilitam atestar o estado de conservação de uma argamassa, uma vez que a uma compacidade elevada corresponde normalmente uma boa resistência e, portanto, é expectável uma absorção capilar reduzida durante os primeiros minutos (Magalhães & Veiga, 2009; Veiga et al., 2004).

Logo após o ensaio de absorção capilar realizou-se o ensaio de secagem dos provetes, que ocorre por evaporação da água absorvida. O procedimento consiste genericamente na pesagem das amostras ao longo de vários períodos de tempo até obtenção de massa constante.

Ambos os ensaios foram realizados em condições de temperatura e humidade controladas e constantes.

O ensaio de absorção capilar foi repetido devido a um problema técnico ocorrido durante a sua execução. Devido à indisponibilidade de amostras para análise, o ensaio repetido teve de ser realizado nos mesmos provetes após evaporação total da água absorvida. Os resultados para o cálculo do coeficiente de capilaridade por contacto traduzem assim a média simples dos dois ensaios e o ensaio de secagem refere-se à evaporação de água absorvida pelos provetes no segundo ensaio de absorção capilar.



Figura 23 – Absorção de água por capilaridade. Conjunto composto por cesto, tela geotêxtil e amostra seca em contacto com água

3.7.2. Determinação da massa volúmica aparente e da porosidade aberta

A determinação da massa volúmica aparente e da porosidade aberta foi realizada com base na norma NP EN 1936 (IPQ, 2008) através da absorção de água sob vácuo e da pesagem de provetes (fragmentos de amostras) imersos. O ensaio foi adaptado para amostras irregulares, uma vez que a norma se destina a amostras de pedra natural cujos requisitos dimensionais são previamente estabelecidos.

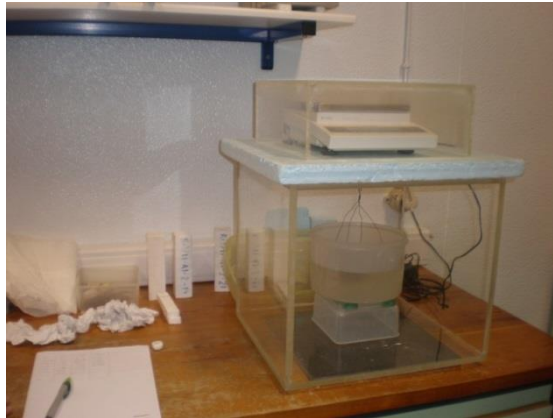


Figura 24 – Ensaio para determinação da massa volúmica aparente e porosidade aberta

A massa volúmica aparente (kg m^{-3}) é a razão entre a massa do provete seco e o seu volume aparente e é calculada através da equação (16). A porosidade aberta é a razão (sob a forma percentual) entre o volume dos poros abertos e o volume aparente do provete e é calculada através da equação (17).

$$\rho_b = \frac{m_d}{m_s - m_h} \times \rho_{rh}$$

(16)

$$P_o = \frac{m_s - m_d}{m_s - m_h} \times 100 \quad (17)$$

Nas quais:

ρ_b = massa volúmica aparente;

m_d = massa do provete seco (g);

m_s = massa do provete saturado (g);

m_h = massa do provete imerso em água (g);

ρ_{rh} = massa volúmica real da água (kg m^{-3});

P_o = porosidade aberta do provete.

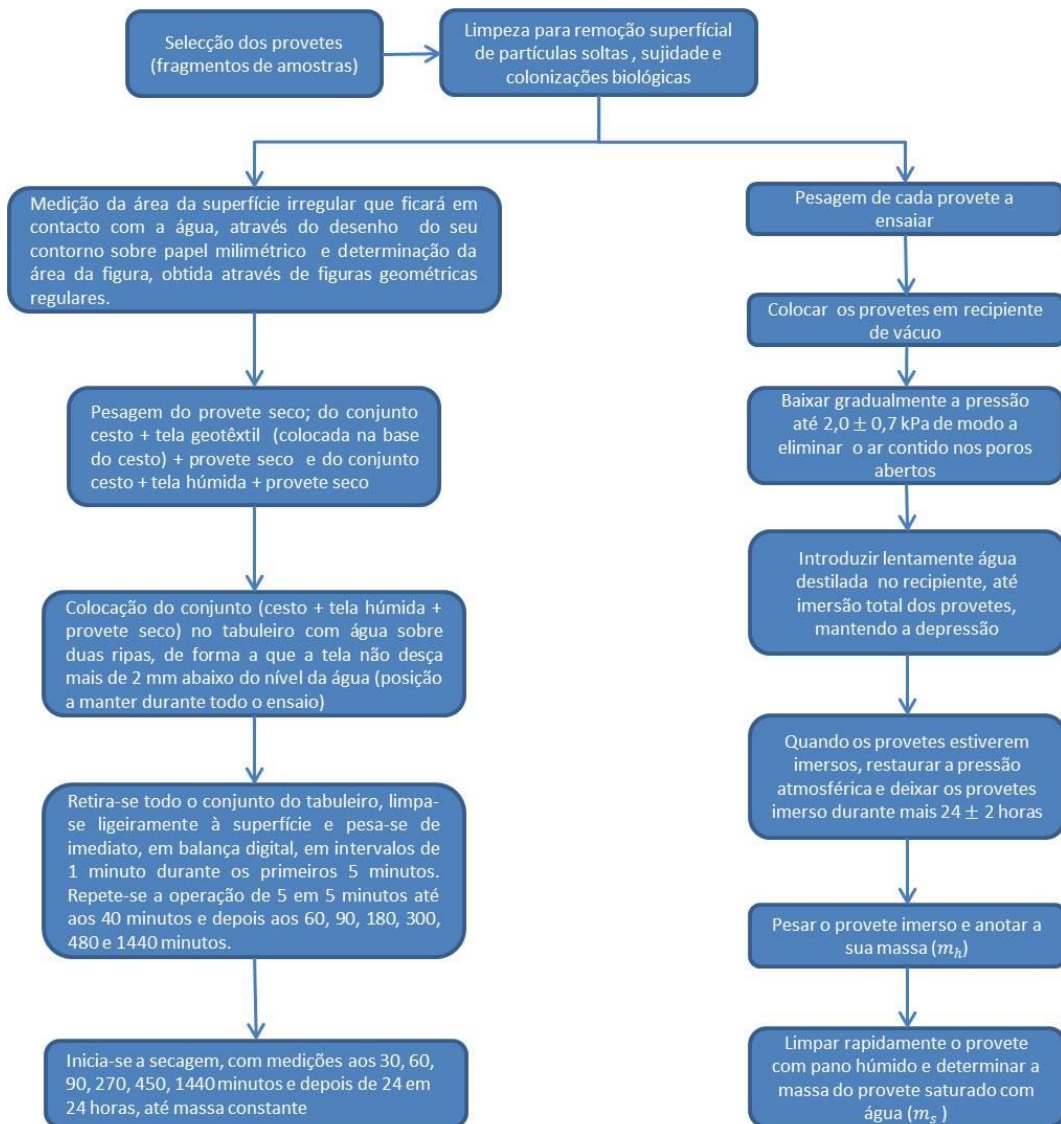


Figura 25 – Fluxo de procedimentos para determinação da absorção de água por capilaridade e para a determinação da massa volúmica aparente e porosidade aberta.

3.8. Caracterização mecânica

A origem da degradação das argamassas ocorre por diferentes mecanismos de natureza química, física, mecânica e biológica que actuam isoladamente ou em simultâneo. A avaliação das propriedades mecânicas das argamassas, em simultâneo com avaliação das propriedades físicas, permite atestar o nível de degradação das estruturas, que varia com época de construção, a composição das argamassas e as condições de utilização e grau de manutenção a que foram sujeitas (Veiga & Magalhães, 2006). A decomposição e os produtos de degradação que são formados a partir de reacções químicas entre os componentes da argamassa afectam as suas características físicas e, sobretudo, a sua resistência.

De molde a avaliar as características mecânicas das argamassas, procedeu-se à aplicação de duas técnicas de ensaio. A primeira consistiu na avaliação de características mecânicas por ultra-sons; a segunda, na avaliação da resistência à compressão em amostras irregulares. Da figura 28 constam os fluxos de trabalho relativos a estes procedimentos.

3.8.1. Avaliação das características mecânicas por ultra-sons

A avaliação da compacidade e rigidez de argamassas aplicadas, através da velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas, baseou-se na norma brasileira NBR 8802/94 (ABNT, 1994). Utilizando um aparelho de ultra-sons, constituído por um módulo central de emissão de ondas e dois transdutores posicionados em diferentes pontos do provete, na mesma face (cf. figura 26), procedeu-se à leitura e registo dos tempos de transmissão em micro-segundos. Tipicamente são marcados em linha recta 10 intervalos de igual dimensão escalonados em 10 mm ou 20 mm.

O ensaio realizou-se exclusivamente em três provetes, devido à inexistência de amostras com dimensão suficiente para a aplicação do ensaio e porque uma grande parte das amostras eram de tal maneira irregulares que inviabilizaram a sua execução. O ensaio foi contudo realizado apesar da irregularidade dos provetes e da reduzida dimensão que condicionou a escala de medições, reduzindo-a de 10 para 4 intervalos de medição.

Os resultados do ensaio exprimem-se pela velocidade de propagação (V_{US}), para cada leitura, obtida pela razão entre a distância (em metros) entre o transdutor emissor e o transdutor receptor e o tempo de propagação da onda (em segundos). Para efeitos de cálculo da velocidade média de propagação deve considerar-se o declive da recta de tendência obtido pela projecção dos valores pontuais de velocidade no ensaio.

A partir da velocidade é ainda possível calcular o módulo de elasticidade dinâmico (E_{dUS}), recorrendo à expressão matemática (18).

$$E_{dUS} = V_{US}^2 \times \rho \times k \times 10^{-6} \quad (18)$$

Na qual:

E_{dUS} = Módulo de elasticidade dinâmico estimado por ultra-sons (MPa);

V_{US} = Velocidade de propagação das ondas (m s^{-1});

ρ = massa volúmica aproximada do provete (kg m^{-3}), calculada pela razão:

$$\frac{\text{massa}}{\text{área} \times \text{espessura média}}$$

k = constante que depende do coeficiente de Poisson (ν), calculado através da equação (19)

$$K = \frac{(1 + \nu) \times (1 - 2\nu)}{(1 - \nu)}$$

(19)

Quando não é conhecido com exactidão o coeficiente de Poisson (ν), em argamassas, atribui-se o valor aproximado de 0,2.



Figura 26 – Registo dos tempos de transmissão das ondas ultra-sónicas

3.8.2. Resistência à compressão em amostras irregulares

Para a determinação da resistência à compressão foi aplicado o método da argamassa de confinamento para amostras irregulares de argamassas antigas (Válek & Veiga, 2005; Veiga & Magalhães, 2006; Magalhães & Veiga, 2009). Este método consiste na adaptação da forma do provete de modo a definir uma área regular de aplicação da carga. Executa-se uma argamassa de confinamento de cimento com traço volumétrico 1:3 (cimento:areia fluvial) que se aplica nas duas faces do provete, delimitadas por cofragem, de modo a produzirem-se duas faces planas em cada

extremidade do provete. As dimensões de cada aresta e da espessura final não podem ser inferiores a 40 mm. Após a cura, procedeu-se ao ensaio, com aplicação de carga constante (50 N s^{-1}), utilizando uma máquina de ensaios mecânicos para provetes prismáticos de argamassas, de marca EQE 89. Refira-se ainda que dos quatro provetes ensaiados, dois deles foram recuperados do ensaio de avaliação das características mecânicas por ultra-sons e correspondem às amostras AE1 e CDB2. As restantes amostras, ou não existiam em quantidade suficiente, ou não cumpriam os requisitos dimensionais para a aplicação deste ensaio.

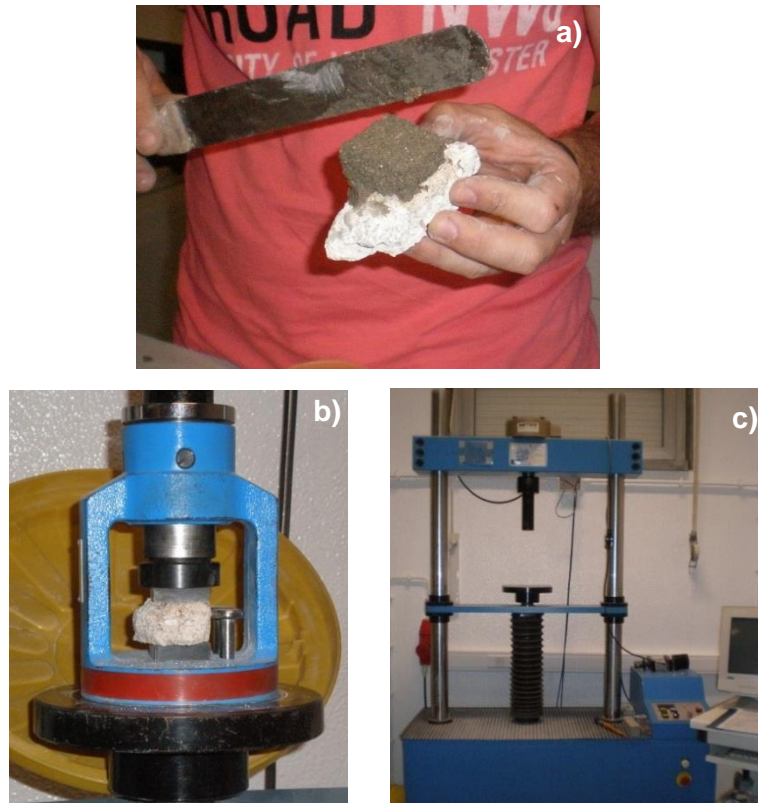


Figura 27 – Aplicação de argamassa de confinamento [a)] e ensaio de resistência à compressão. Célula de compressão [b)] e máquina de ensaios mecânicos EQE 89 [c)]

Os resultados do ensaio de resistência à compressão exprimem-se pelos valores obtidos dividindo a carga de rotura aplicada e o produto das dimensões da secção onde a carga foi aplicada ($40 \times 40 \text{ mm}^2$), como indica a equação (20).

$$\sigma_c = \frac{F}{(l \times L)} \quad (20)$$

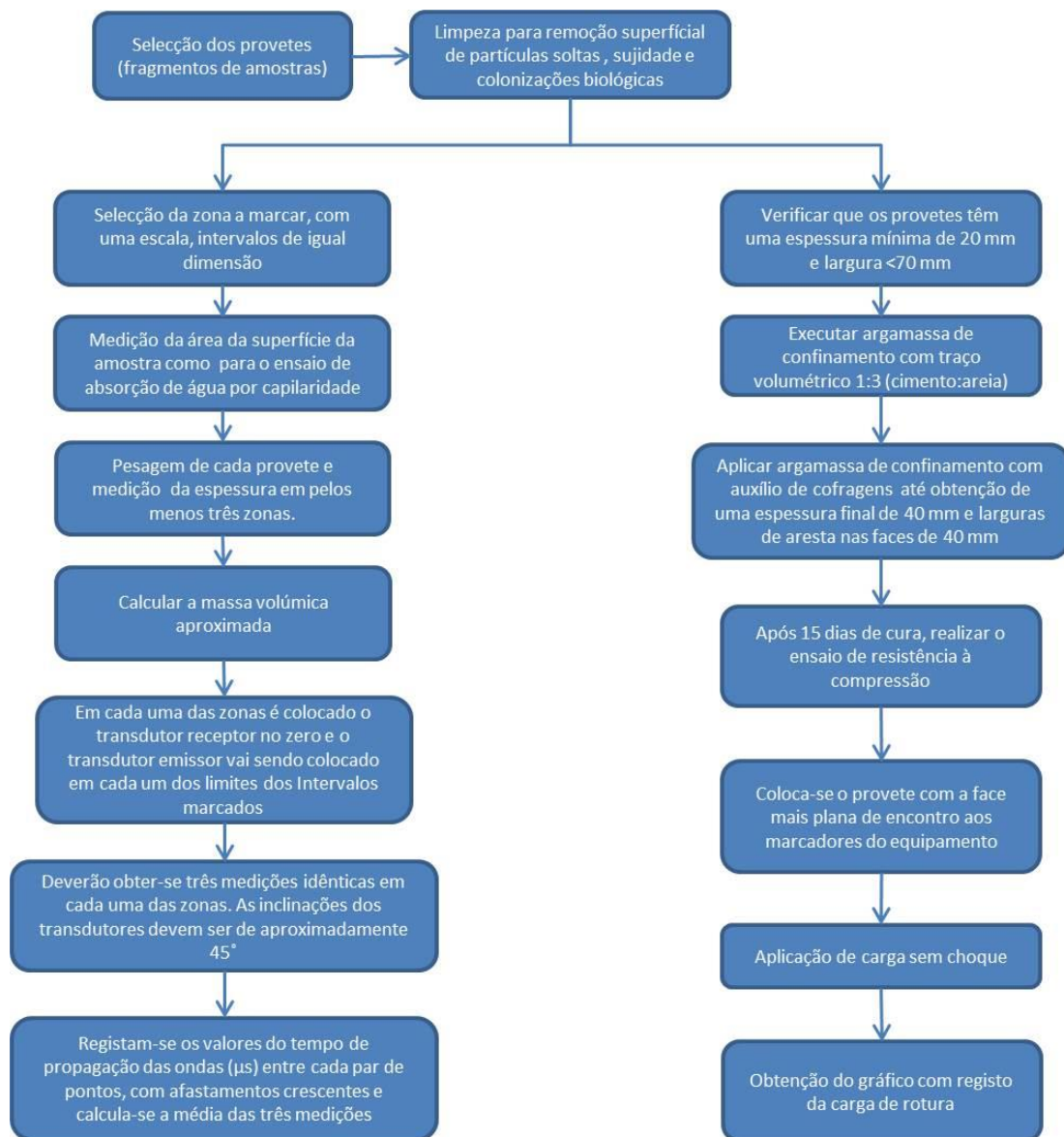


Figura 28 – Fluxo de procedimentos para avaliação das características mecânicas por ultrassons e para a determinação da resistência à compressão

CAPÍTULO IV – APRESENTAÇÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e interpretados os resultados obtidos nas diferentes etapas de caracterização.

Remetem-se para anexo todos os elementos indispensáveis à interpretação dos resultados. O anexo II diz respeito ao registo fotográfico e descrição macroscópica das amostras. Nos anexos III e IV apresentam-se os difractogramas de raios X e os termogramas referentes às análises térmicas, respectivamente.

1. Caracterização granulométrica

Na tabela 6 apresentam-se os resultados da separação granulométrica por fracções dimensionais, considerando a percentagem de material retido em cada peneiro, de modo a obter a percentagem de resíduo insolúvel (em HCl).

A figura 29 apresenta as curvas granulométricas considerando a percentagem de material que passa em cada peneiro, em função da sua dimensão.

Tabela 6 – Teores de resíduo insolúvel, por classes granulométricas, obtidos após ataque com HCl (14%)

		% Material retido										
Amostras		AE1	AE2	CDB1	CDB2	ADJ1	ADJ2	SJP1	SJP2	PSM1	PSM2	RNA1
Fracções (mm)	> 5	0,00	5,25	2,20	0,00	25,20	30,40	3,96	33,04	0,00	4,21	0,00
	5 - 2,5	5,85	15,76	13,34	6,94	4,29	6,98	9,73	1,44	0,17	12,63	7,98
	2,5 - 1,25	27,31	22,47	19,94	17,34	11,77	8,83	13,69	9,10	2,99	14,73	14,38
	1,25 - 0,63	33,81	24,51	37,95	33,82	14,96	15,61	28,45	21,55	10,63	37,89	33,06
	0,63 - 0,315	13,65	13,42	12,65	16,65	18,69	17,05	26,52	22,03	21,10	18,34	23,72
	0,315 - 0,16	11,05	9,92	5,91	10,75	17,17	13,76	9,30	4,79	35,06	5,11	9,24
	0,16 - 0,075	5,85	5,84	3,44	6,59	5,12	4,52	4,49	2,39	16,95	3,61	7,45
	< 0,075	2,47	2,83	4,58	7,91	2,79	2,85	3,86	5,66	13,11	3,48	4,18
Total		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Toma inicial (g)		3,44	9,1352	12,4739	9,661	9,4228	6,99	12,7992	4,3413	11,3997	5,2677	14,0102
% R.I. (HCl)		46,58	37,15	57,27	57,02	75,48	69,42	72,07	49,46	51,07	62,96	67,59

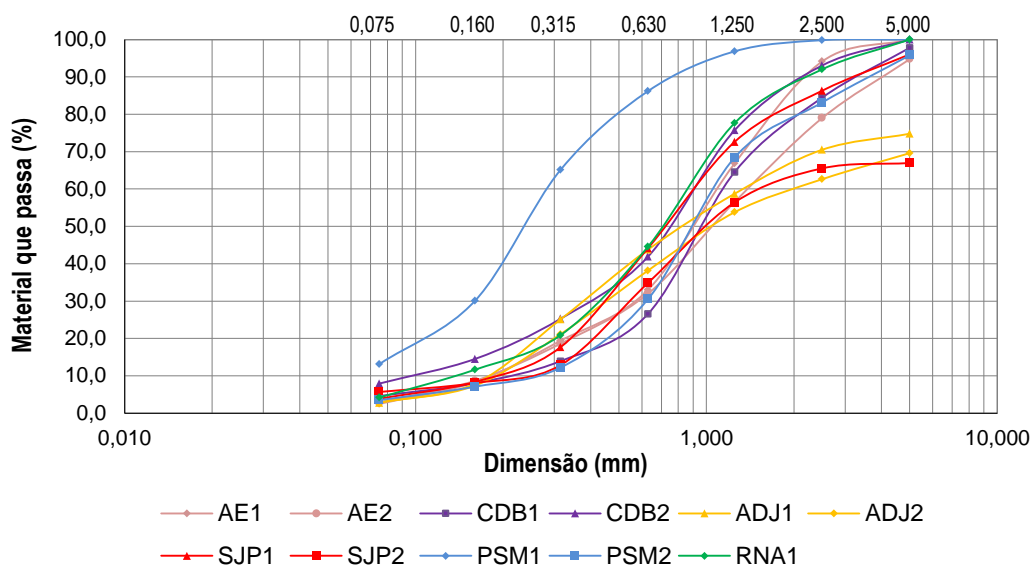


Figura 29 – Curvas granulométricas das amostras analisadas

Da observação da projecção das curvas granulométricas, denota-se alguma similaridade na distribuição dos agregados da maioria das amostras analisadas. As amostras PSM1, SJP2 e o conjunto de amostras do Arco de Jesus (ADJ1 e ADJ2), apresentam curvas diferentes.

A fracção entre 1,25 e 0,63 mm é a classe predominante para o conjunto das amostras do Arco Escuro e da Casa dos Bicos e das amostras SJP1, PSM2 e RNA1. O conjunto de amostras do Arco de Jesus e a amostra SJP2 apresentam a fracção mais grosseira (> 5 mm) como classe predominante, enquanto a amostra PSM1 é enriquecida nas fracções entre 0,315 e 0,16 mm, sendo portanto a amostra de entre todas a que apresenta agregados mais finos (de menor dimensão).

Da análise granulométrica conclui-se ainda que mais de 55% dos agregados se situam nas classes granulométricas que correspondem dimensionalmente a areias grosseiras e balastros (dimensão acima de 0,5 mm), com excepção da amostra PSM1, que apresenta valores baixos para essas classes granulométricas, aproximadamente de 14%.

A amostra ADJ1 apresenta o valor mais elevado de resíduo insolúvel, ou seja, de agregados, na ordem dos 75%. As amostras SJP1, ADJ2, RNA1 e PSM2, apresentam-se logo em seguida na abundância de agregados, com valores acima de 60%.

1.1. Observação das fracções granulométricas à lupa binocular

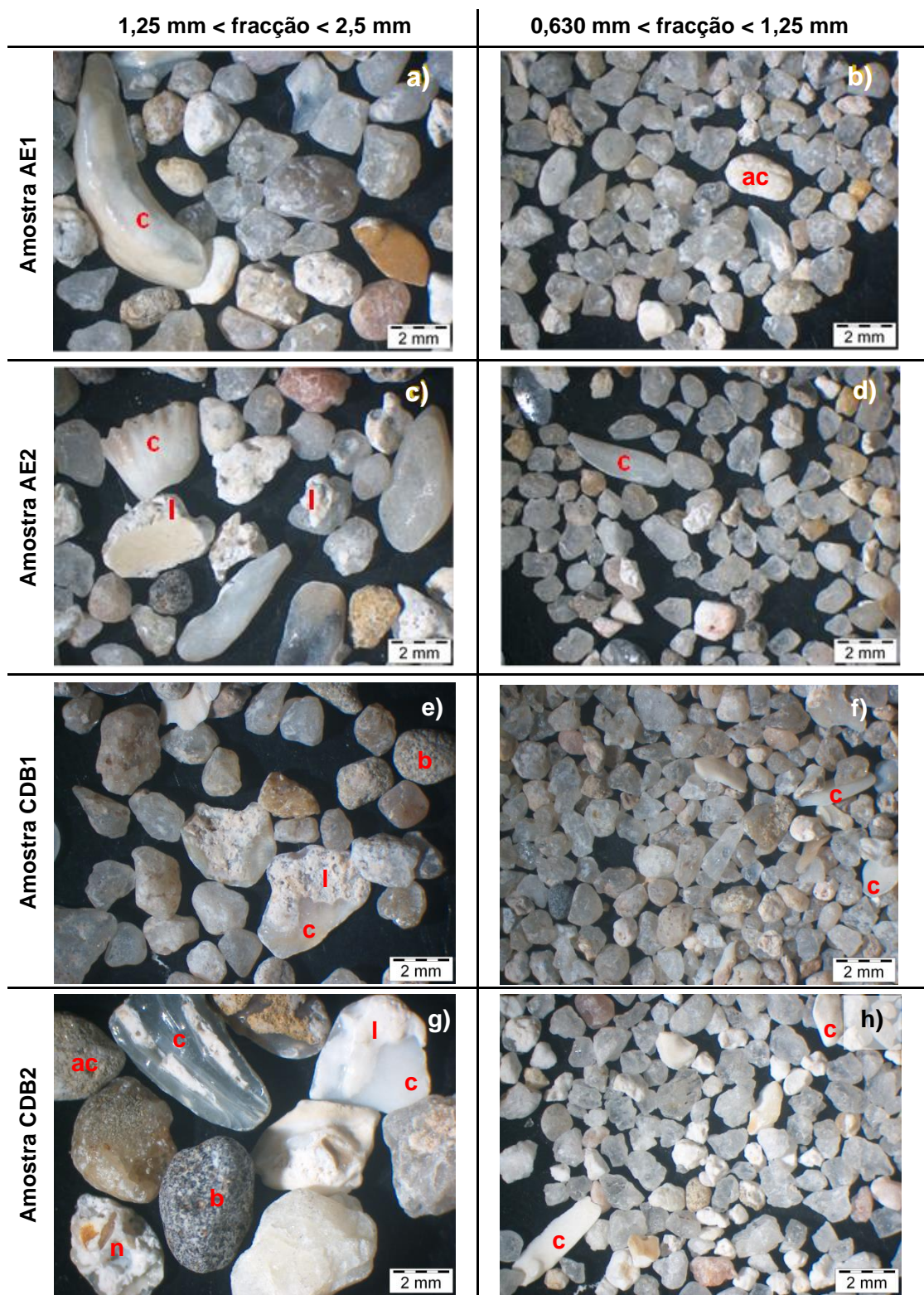


Figura 30 – Fracções granulométricas das amostras do Arco Escuro e da Casa dos Bicos observadas à lupa binocular

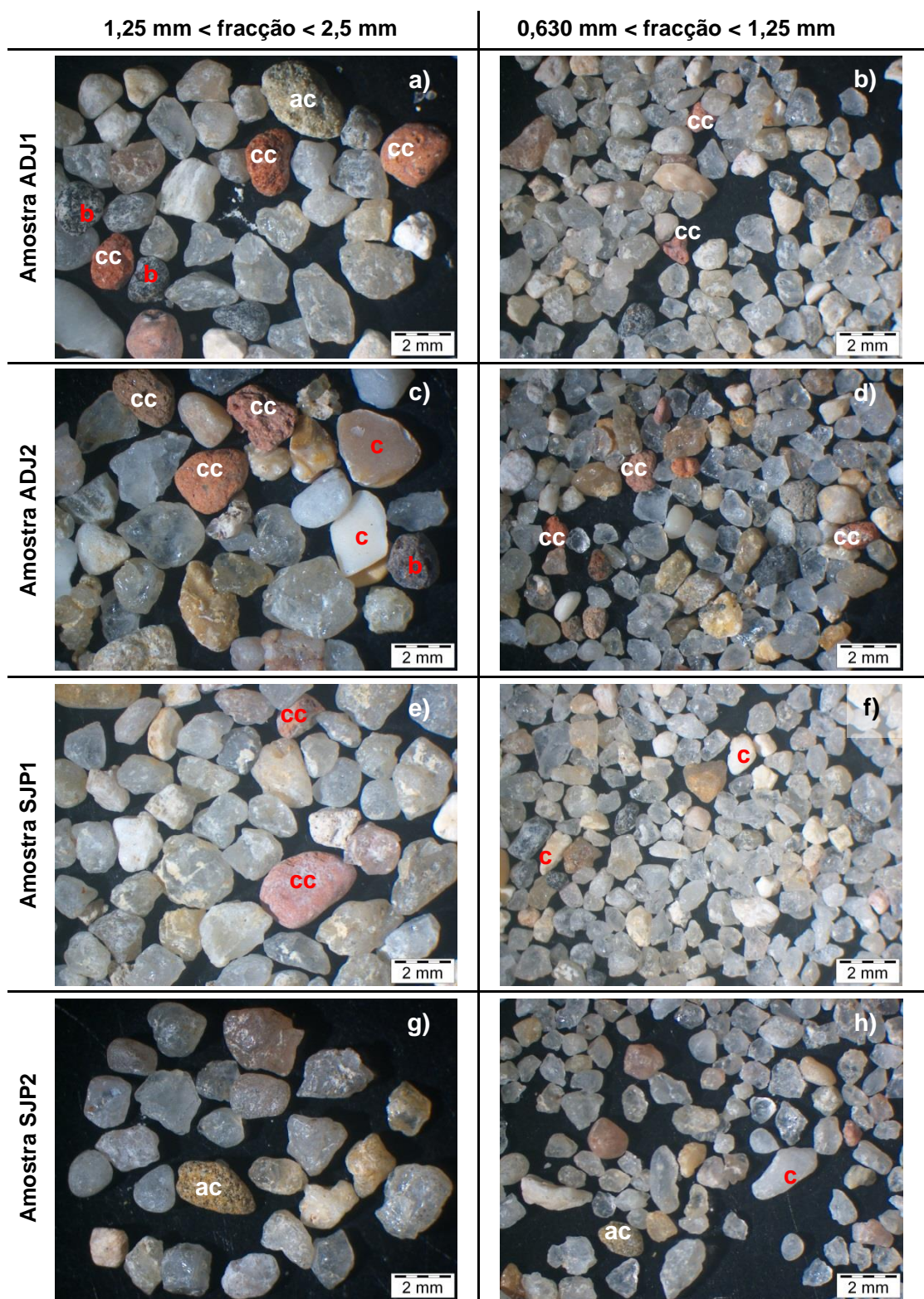


Figura 31 – Fracções granulométricas das amostras do Arco de Jesus e da Rua de S. João da Praça observadas à lupa binocular

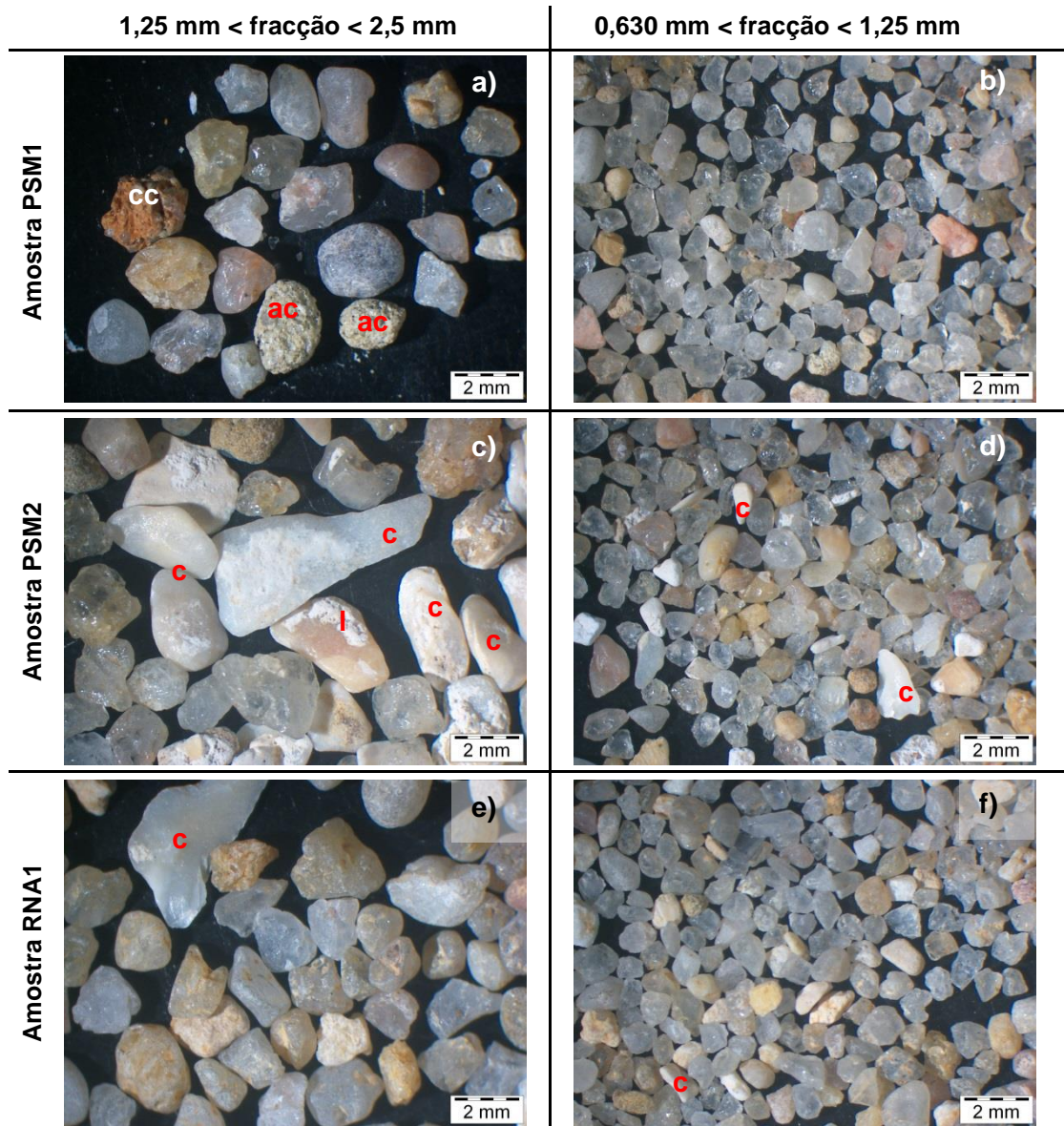


Figura 32 – Fracções granulométricas das amostras do Pátio da Sra. de Murça e da Rua Norberto de Araújo observadas à lupa binocular

As observações efectuadas nas referidas fracções mostram uma prevalência de agregados siliciosos, no conjunto constituídos maioritariamente por quartzo, sendo a variedade hialina a mais representada, principalmente nas fracções entre 0,63 e 1,25 mm. Ocorrem, no entanto, em menor frequência as variedades de quartzo leitoso e citrino.

Praticamente em todas as fracções é possível observar a presença de conchas carbonatadas (c). Observa-se ainda a presença de agregados máficos de origem vulcânica (b) nas estampas e) e g) da figura 30 e nas estampas a) e c) da figura 31.

Outros agregados são também visíveis nas fracções observadas, como por exemplo grãos de origem carbonatada (ac) e fragmentos cerâmicos (cc). Estes estão maioritariamente representados nas fracções das amostras do Arco de Jesus e apresentam-se maioritariamente sub-rolados.

De um modo geral o grau de rolamento dos agregados é variável de sub-anguloso a rolado.

Nas estampas a), e) e g) da figura 30 e na estampa c) da figura 32 observa-se ligante não digerido em ácido (l), cobrindo parcialmente a superfície de agregados. Na estampa g) da figura 30 observa-se ainda um pequeno núcleo de agregados ainda unidos por ligante (n), igualmente como resultado da não digestão total de ligante.

2. Caracterização mineralógica

A caracterização mineralógica, realizada por difractometria de raios X (DRX), é apresentada sob a forma de resultados qualitativos dos compostos cristalinos (cf. tabela 7) que se reportam à análise dos difractogramas das fracções global e fina, esta considerada enriquecida em ligante.

Tabela 7 – Composição mineralógica qualitativa obtida por DRX

			Compostos cristalinos identificados														
			Quartzo	Feldspatos	Micas (maioritariamente Moscovite/Biotite)	Caulinite	Montmorilonite	Hematite	Calcite	Aragonite	Dolomite	Vaterite	Piroxenas (diopside/augite)	Monocarboaluminato de Cálcio hidratado	Gesso	Halite	Nitratos
Amostras	AE1	FG	++/+++	+ / ++	+	?	?	vtg	+++	-	-	-	-	-	-	-	-
		FF	+	vtg	vtg	?	+	?	+++ / +++++	-	-	-	-	-	-	-	-
	AE2	FG	++/+++	vtg	+	vtg / +	-	?	+++	? / vtg	-	-	-	-	-	-	-
		FF	+	?	?	-	-	-	++++	-	-	-	-	-	-	-	-
	CDB1	FG	++/+++	vtg	?	-	-	-	+++	vtg	?	-	-	-	-	-	-
		FF	+ / ++	+	vtg	-	-	-	+++	vtg / +	?	-	-	?	?	?	-
	CDB2	FG	+++	+	vtg	-	-	-	+++	+	-	-	-	-	-	-	-
		FF	++	+	vtg	-	-	-	+++	+	-	-	-	-	-	-	-
	CDB3	FG	+++	+ / ++	+	-	-	vtg / +	+ / ++	-	-	-	-	-	-	-	-
	CDB4	FG	+++	++	vtg / +	?	-	vtg	++	-	-	-	-	-	-	-	-
	ADJ1	FG	+++	++	vtg	?	+	? / vtg	++ / +++	-	-	-	-	-	-	-	-
		FF	++	+	vtg / +	vtg	++	? / vtg	+++	-	-	-	-	-	-	-	-
	ADJ2	FG	++/+++	+ / ++	+	?	-	vtg	+++	-	-	-	-	-	-	-	-
		FF	+ / ++	+ / ++	+	?	-	? / vtg	+++	-	-	-	-	-	-	-	-
	SJP1	FG	+++	+ / ++	vtg / +	?	-	vtg	+++	?	-	-	-	-	-	-	?
		FF	+ / ++	+ / ++	+	?	-	vtg	+++ / +++++	?	-	-	-	-	-	-	?
	SJP2	FG	++/+++	+ / ++	vtg / +	?	-	vtg	+++	-	-	-	-	-	-	-	-
		FF	+ / ++	+	vtg / +	vtg	-	vtg	+++ / +++++	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 7 – Composição mineralógica qualitativa obtida por DRX (continuação)

			Compostos cristalinos identificados														
			Quartzo	Feldspatos	Micas (maioritariamente Moscovite/Biotite)	Caulinite	Montmorillonite	Hematite	Calcite	Aragonite	Dolomite	Vaterite	Piroxenas (diopsido/augite)	Monocarboaluminato de Cálcio hidratado	Gesso	Halite	Nitratos
Amostras	PSM1	FG	++/+++	++	+ / ++	vtg	-	-	+++	-	-	-	?	-	-	-	-
		FF	+ / ++	+ / ++	+	?	-	-	+++ / +++++	-	-	-	?	-	-	-	-
	PSM2	FG	++/+++	++	+ / ++	vtg	-	vtg	+++	-	-	-	vtg	-	-	-	-
		FF	+ / ++	+	+	vtg	-	? / vtg	+++ / +++++	-	-	-	-	-	-	-	-
	RNA1	FG	+++	+ / ++	+	?	-	vtg	+++	-	-	?	-	-	-	-	-
		FF	+ / ++	+	+	vtg	-	?	+++ / +++++	-	-	+	-	-	-	-	-

(+++++) Composto predominante; (+++) Elevada proporção; (++) Média proporção; (+) Reduzida proporção; (vtg) Vestígios; (?) Dúvidas na presença; (-) Composto não detectado; (FG) Fracção global; (FF) Fracção fina

O quartzo e a calcite são os compostos maioritários nas fracções globais das amostras analisadas. Nas fracções finas da maioria das amostras observa-se uma tendência de sobreposição da calcite sobre o quartzo. Excepção feita às amostras CDB3 e CDB4, nas quais o quartzo prevalece em relação à calcite, em ambas as fracções.

De um modo geral os feldspatos ocorrem em proporções reduzidas a médias em todas as amostras, salvo raras excepções, como denotam as amostras AE2 e CDB1. Em ambas as fracções globais a presença destes compostos é vestigial e na fracção fina da amostra AE2 existe mesmo a incerteza da sua ocorrência. Apesar desta evidência, de entre todos os compostos identificados, os feldspatos são genericamente o terceiro composto mais persistente, logo após o quartzo e a calcite.

Nas fracções finas, enriquecidas em ligante, é a calcite o composto predominante. Em ambas as fracções, global e fina, para além da calcite não se salienta uma ocorrência frequente de outros carbonatos. No caso da aragonite, a sua ocorrência é reduzida ou mesmo vestigial e restringe-se às amostras do núcleo da muralha da Casa dos Bicos (CDB1 e CDB2) e às amostras AE2 e SJP1, ainda que com incertezas na ocorrência nestas duas últimas. No caso da dolomite, mantém-se a incerteza da sua possível ocorrência na amostra CDB1. Por fim, foi detectada vaterite na amostra RNA1, com reduzida proporção na fracção fina.

A vaterite e a aragonite são polimorfos anidros de carbonato de cálcio e, nas argamassas, estão geralmente associados a ciclos de dissolução-cristalização da calcite. Após a dissolução, em resultado do contacto com a água, a calcite recristaliza em contacto com o ar e adquire uma estrutura cristalina diferente da original, promovendo a redução da estrutura porosa por ocupação dos espaços pelos novos cristais. Este processo confere maior resistência mecânica às argamassas de cal (Cardoso, 2013).

Embora a aragonite possa ocorrer associada aos ciclos de dissolução-cristalização da calcite, existe ainda a possibilidade de estar relacionada com a composição química das conchas de organismos que configuram o leque de agregados.

A inexistência aparente de carbonatos de magnésio sugere que as argamassas de cal analisadas tiveram na sua formulação cal de origem cálcica.

No cortejo de filossilicatos identificados, as micas (maioritariamente moscovite e biotite) são as mais abundantes, embora em reduzidas ou vestigiais proporções. Contudo o conjunto das amostras recolhidas na estrutura localizada no Pátio da Sra. de Murça e a amostra proveniente da estrutura situada na Rua Norberto de Araújo, possuem proporções reduzidas a médias. No que diz respeito às argilas, a caulinite ocorre vestigialmente na maioria das amostras onde foi identificada, embora exista a incerteza numa grande parte delas. Em todo o caso, as amostras de argamassas do núcleo da muralha localizada na Casa dos Bicos (CDB1 e CDB2) são desprovidas de qualquer composto argiloso. As amostras AE1 e ADJ1 registaram a ocorrência de argilas expansivas (montmorilonite), possuindo a última uma proporção mais elevada do que a primeira, sobretudo na fracção fina.

Quanto a outros compostos, a amostra CDB1 denuncia a possibilidade da existência de sais solúveis, halite e gesso, indicadores de ocorrência de fenómenos de degradação química. O conjunto de amostras provenientes do Pátio da Sra. de Murça denuncia, por seu lado, a possibilidade de existência de piroxenas na composição da argamassa. A ocorrência destes silicatos ferro-magnesianos poderá estar relacionada com a existência de agregados de origem vulcânica.

3. Caracterização térmica e química

3.1. Análise termogravimétrica e térmica diferencial

Da análise térmica (cf. tabela 8) verifica-se que a ordem de valores para as perdas de massa no intervalo de temperaturas entre 25°C e 120°C é semelhante, no entanto a amostra ADJ1 e, também, a amostra AE1 possuem os valores mais elevados. Esta perda de massa deverá estar relacionada fundamentalmente com a perda de água adsorvida nas argilas expansivas que ocorrem em ambas as amostras, como denotam os resultados da difracção de raios X.

As perdas associadas aos intervalos de temperatura intermédios são também semelhantes. No intervalo de temperatura entre 200°C e 600°C, situam-se entre cerca de 1% a 2%, sendo a amostra PSM2 a que registou maior perda de massa. Porém, as perdas associadas a estes intervalos de temperatura são substancialmente mais baixas do que as perdas que ocorrem acima dos 600°C, como se pode observar no gráfico da figura 33.

Os termogramas obtidos (cf. anexo IV) são típicos de argamassas com cal aérea, com perdas de massa acentuadas a partir de 600°C e até 850°C, atribuídas à descarbonatação dos carbonatos e essencialmente atribuídas à calcite.

Nas amostras do Arco Escuro, verificou-se a maior perda de massa, que se reflecte no maior teor naquele constituinte. Seguidamente são as amostras da Casa dos Bicos e SJP2 que apresentam os valores mais próximos para aquele constituinte, todos eles acima de 50%, enquanto a amostra ADJ1 apresenta o valor mais baixo, situado em cerca de 24%.

Tabela 8 – Perdas de massa, teor em carbonato de cálcio e índice de hidraulicidade (i_H).

	Perdas de massa (%)					
	Intervalos de temperatura (°C)					
Amostras	[25 – 120]	[120 – 200]	[200 – 600]	[> 600]	% $CaCO_3$	$i_H = \frac{CO_{2[>600^{\circ}C]}}{H_2O_{[200-600^{\circ}C]}}$
AE1	0,52	0,28	0,93	24,54	55,81	26,39
AE2	0,30	0,19	0,94	24,92	56,67	26,51
CDB1	0,39	0,20	1,79	23,48	53,40	13,12
CDB2	0,44	0,23	0,98	23,92	54,40	24,41
ADJ1	1,01	0,36	0,94	10,57	24,04	11,24
ADJ2	0,35	0,21	1,16	18,94	43,07	16,33
SJP1	0,37	0,21	1,26	19,89	45,23	15,79
SJP2	0,34	0,19	1,30	23,40	53,22	18,00
PSM1	0,40	0,22	1,48	19,24	43,76	13,00
PSM2	0,32	0,23	1,82	16,19	36,82	8,90
RNA1	0,46	0,32	1,56	14,88	33,84	9,54

As temperaturas de descarbonatação dos carbonatos registadas não são compatíveis com a gama de temperaturas de decomposição de carbonatos de magnésio, pelo que não se poderá considerar a sua ocorrência. Resulta desta evidência que os compostos carbonatados na fracção ligante são essencialmente calcíticos, porquanto a cal utilizada seria calcítica (ou cálcica) e não dolomítica (ou magnésiana).

A avaliação da hidraulicidade das argamassas através da razão entre a perda do CO_2 dos carbonatos, acima dos $600^\circ C$, e a perda de água, no intervalo entre $200^\circ C$ e $600^\circ C$, sugere que as amostras de argamassas RNA1 e PSM2 deverão ser as que possuem mais compostos com características hidráulicas. As restantes amostras sugerem que a ocorrência de compostos com características hidráulicas é mais reduzida. Todavia, a avaliação da presença destes compostos deverá ser esclarecida através da caracterização química e, quando aplicável, através da caracterização microestrutural.

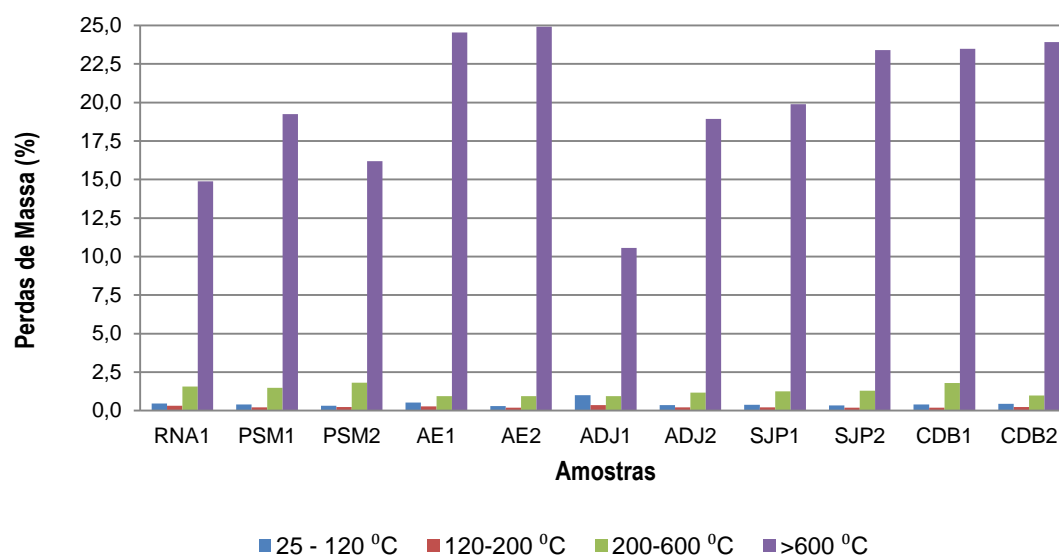


Figura 33 – Relação percentual de perdas de massa por análise térmica

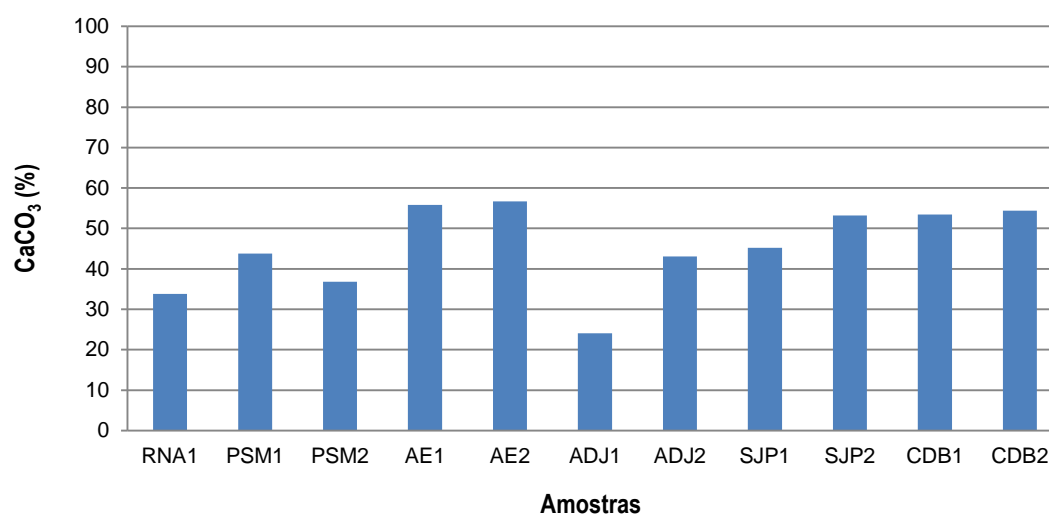


Figura 34 – Teores em carbonato de cálcio determinados por análise térmica

3.2. Análise química

Compilam-se na tabela 9 os resultados obtidos pela análise química por via húmida.

A análise foi realizada para cada amostra em duplicado, por este motivo é também apresentado o desvio padrão respectivo.

Tabela 9 – Resultados da análise química. Teores percentuais (em % mássica) dos constituintes das amostras e respectivos desvios padrão (σ)

	Resíduo Insolúvel (HNO ₃)		Sílica solúvel		Álcalis						Sulfatos		Cloretos	
					K ₂ O		Na ₂ O		Na ₂ O equivalente					
Amostras	(%)	σ	(%)	σ	(%)	σ	(%)	σ	(%)	σ	(%)	σ	(%)	σ
AE1	38,92	0,01	0,44	0,01	0,14	0,00	0,10	0,00	0,19	0,01	0,08	0,00	0,02	0,00
AE2	40,86	0,01	0,40	0,02	0,10	0,00	0,07	0,00	0,14	0,01	0,11	0,02	0,02	0,00
CDB1	41,56	0,04	0,29	0,02	0,27	0,00	0,42	0,03	0,60	0,03	0,29	0,01	0,17	0,04
CDB2	41,31	0,03	0,21	0,01	0,27	0,00	0,24	0,00	0,42	0,01	0,25	0,03	0,03	0,00
ADJ1	69,39	0,12	0,49	0,03	0,11	0,00	0,09	0,00	0,16	0,00	0,07	0,01	0,02	0,00
ADJ2	53,36	0,06	0,34	0,01	0,08	0,00	0,08	0,00	0,13	0,00	0,07	0,00	0,03	0,00
SJP1	50,11	0,10	0,30	0,04	0,15	0,00	0,07	0,00	0,17	0,00	0,04	0,01	0,02	0,00
SJP2	42,71	0,17	0,26	0,02	0,10	0,00	0,09	0,00	0,16	0,00	0,12	0,01	0,02	0,00
PSM1	52,08	0,10	0,40	0,07	0,15	0,00	0,07	0,00	0,17	0,00	0,07	0,00	0,02	0,00
PSM2	57,55	0,06	0,38	0,01	0,22	0,00	0,15	0,00	0,30	0,00	0,06	0,02	0,07	0,00
RNA1	60,73	0,07	0,32	0,01	0,36	0,00	0,16	0,01	0,39	0,01	0,12	0,01	0,07	0,00

À semelhança do resíduo insolúvel obtido através de ataque com ácido clorídrico utilizado para a separação granulométrica dos agregados, os resultados para o teor de resíduo insolúvel obtidos através de ataque com ácido nítrico revelam que se mantém a tendência de proporcionalidade do teor de resíduo insolúvel em relação ao resíduo solúvel em ambos os casos. Observa-se no entanto que uma minoria de amostras (AE2 e PSM1) possui um teor em resíduo insolúvel obtido por ataque com ácido nítrico ligeiramente superior ao obtido pelo ataque com ácido clorídrico, como seria de esperar.

A diferença entre os resíduos insolúveis determinados pode estar relacionada com o facto da distribuição dos agregados ser muito heterogénea. Por um lado, no caso do ataque com ácido clorídrico, as porções utilizadas talvez possuíssem uma maior quantidade de agregados não solúveis ou, por outro, a homogeneização das porções (quer a desagregada quer a moída) utilizadas nestes ensaios não foi suficiente.

A amostra ADJ1 confirma ser a que possui o maior teor em resíduo insolúvel.

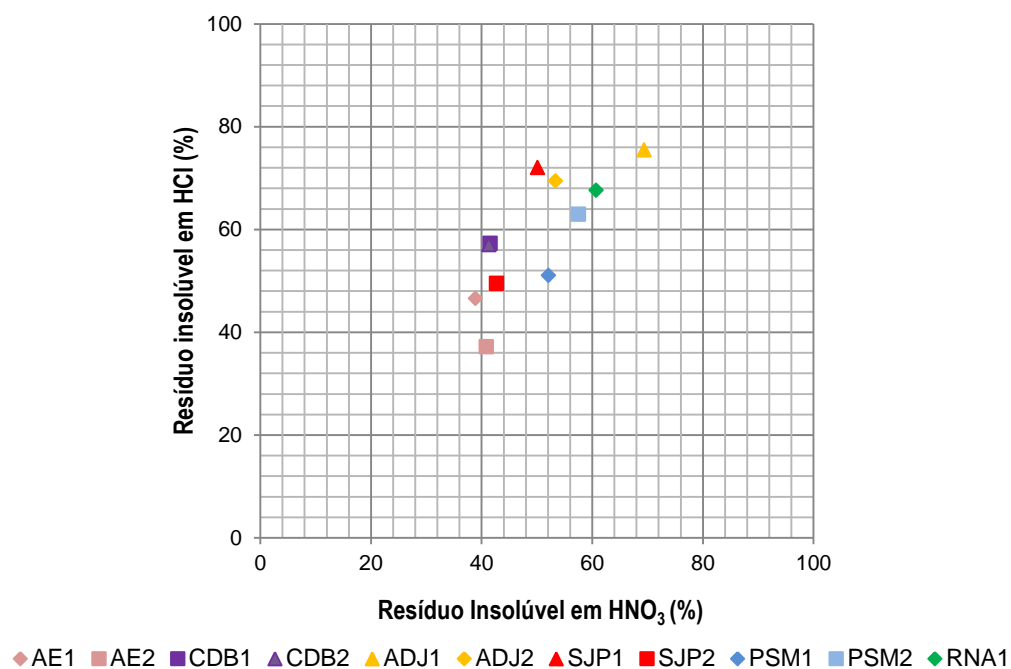


Figura 35 – Comparação de teores em resíduo insolúvel obtido através de ataque com HCl e de ataque com HNO₃

Quanto ao teor em sílica solúvel, os resultados evidenciam no geral baixa proporção de compostos que potenciam a hidráulidade nas argamassas. Os resultados obtidos situam-se no intervalo entre 0,2% e 0,5% (cf. figura 36), possuindo a amostra ADJ1 o teor mais elevado. Apesar da possível ocorrência de compostos de características hidráulicas, os resultados não indiciam a presença de ligantes hidráulicos nas argamassas.

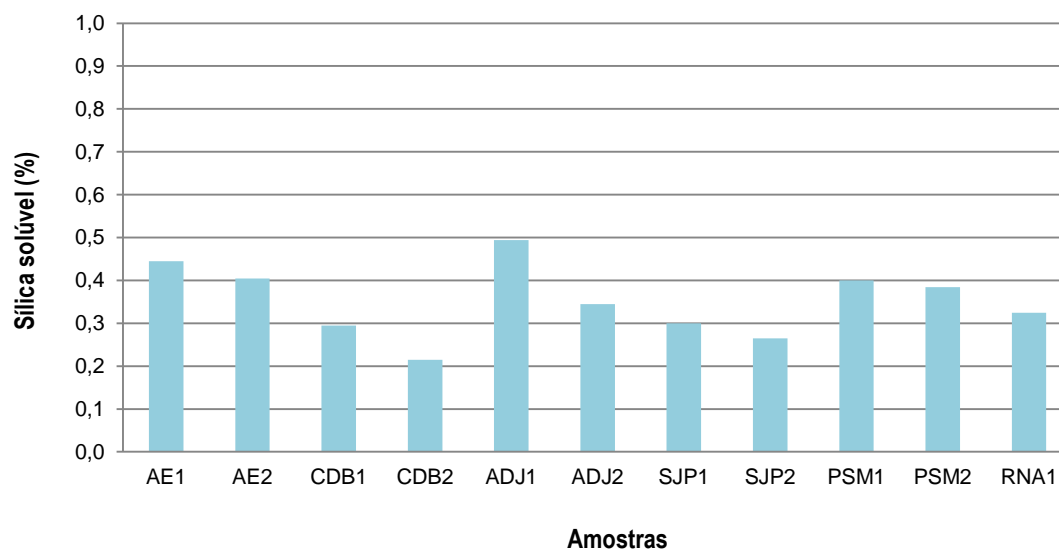


Figura 36 – Teores em sílica solúvel

Nas amostras analisadas, o teor em álcalis sobrepõe-se ao teor em cloretos e sulfatos. Apesar do reduzido teor nestes compostos, destacam-se as amostras da Casa dos Bicos, cujos teores em álcalis e sulfatos são os mais elevados. No teor em álcalis estas são sucedidas pelas amostras PSM2 e RNA1, como se pode verificar no gráfico da figura 37.

Quanto aos teores combinados de cloretos, sulfatos e álcalis nas amostras da Casa dos Bicos, estes poderão estar relacionados com a presença de agentes externos à própria estrutura de onde foram recolhidas as amostras. Uma estrutura moderna de betão assentava directamente sobre o troço de muralha, a qual foi completamente removida durante as intervenções arqueológicas, ficando a estrutura tardo-romana acessível. A presença deste elemento construtivo (como agente contaminante) poderá ter contribuído para a elevada presença de álcalis, em comparação com as restantes amostras, assim como a presença de sulfatos cujo teor nestas amostras se afasta dos teores das restantes, sendo estes também os mais elevados. Embora a caracterização mineralógica não fosse esclarecedora quanto à presença de sulfatos, a incerteza na ocorrência de gesso (sulfato de cálcio di-hidratado) na amostra CDB1, antevia no entanto a eventualidade da sua ocorrência. O facto da amostra CDB1 ser proveniente do topo da estrutura (mais exposta), poderá também explicar a maior presença de sais como os cloretos, ao contrário da amostra CDB2 que foi recolhida a cota inferior.

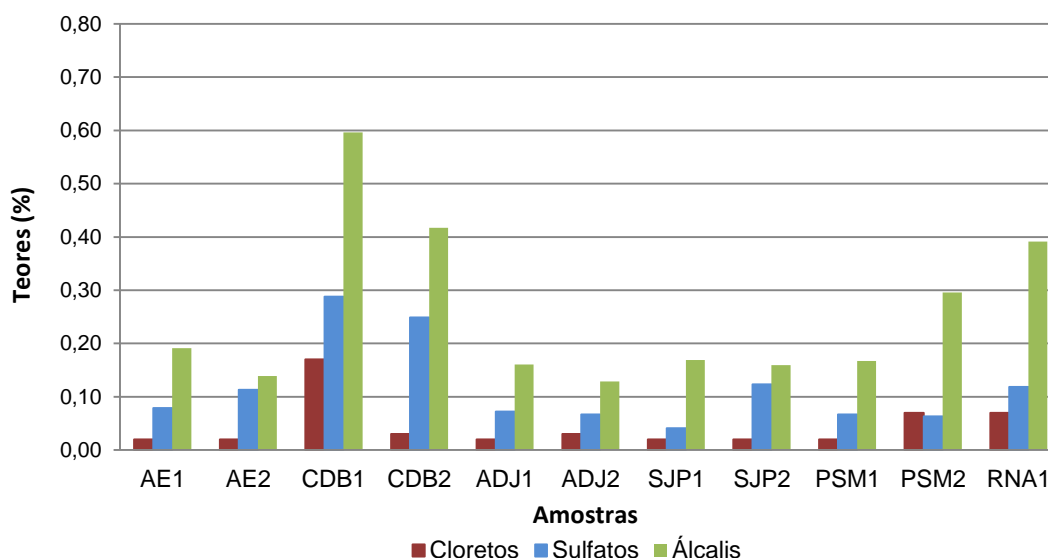


Figura 37 – Resultados combinados de teores em cloretos, sulfatos e álcalis ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{equivalente}}$)

4. Caracterização petrográfica

Identificam-se nas figuras 38 a 48 alguns dos constituintes das argamassas em estudo e em particular os aspectos texturais, dimensão e grau de rolamento dos agregados bem como outras singularidades observadas em lâmina delgada.

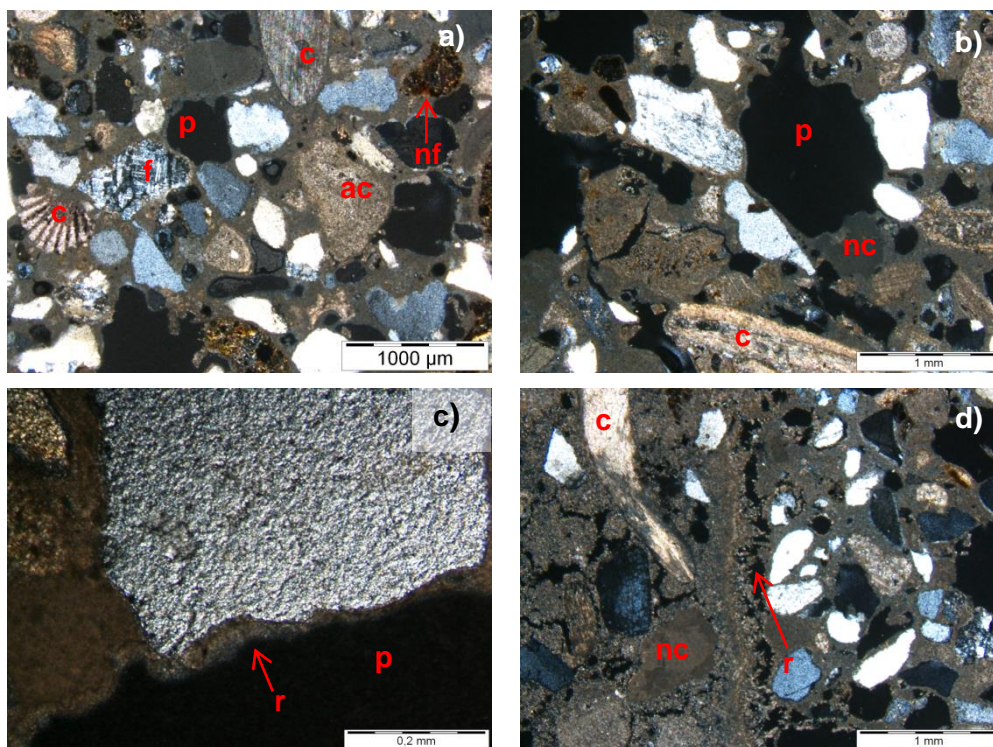


Figura 38 – Aspectos petrográficos da amostra AE1 em nicóis cruzados

Na figura 38 observa-se uma distribuição homogénea dos agregados na matriz ligante da amostra AE1. Os agregados são constituídos maioritariamente por grãos detríticos de quartzo, grãos de origem carbonatada (*ac*), onde se incluem conchas carbonatadas (*c*), principalmente de lamelibrânquios e, em menor proporção, litoclastos de outras naturezas, como por exemplo feldspatos (*f*) e nódulos de cal (*nc*) ou ainda litoclastos de natureza vulcânica. O grau de rolamento dos agregados é variável de sub-anguloso e sub-rolado. Ocorrem ainda de forma dispersa substâncias de neoformação (*nf*) que se associam a clastos máficos, ou ainda a orlas de reacção na interface entre ligante e agregado. São substâncias anisótropas e anédricas cujas cores são principalmente escuras de tonalidade avermelhada.

Quanto à estrutura porosa, pode observar-se em *c*) e *d*) microfissuração associada a uma eventual retracção com recristalizações tardias de carbonatos de hábito fibroso nos bordos das fissuras (*r*). Tal recristalização ocorre também nas fronteiras dos poros (*p*) com a argamassa, como se observa em *a*) e *b*), em menor ampliação.

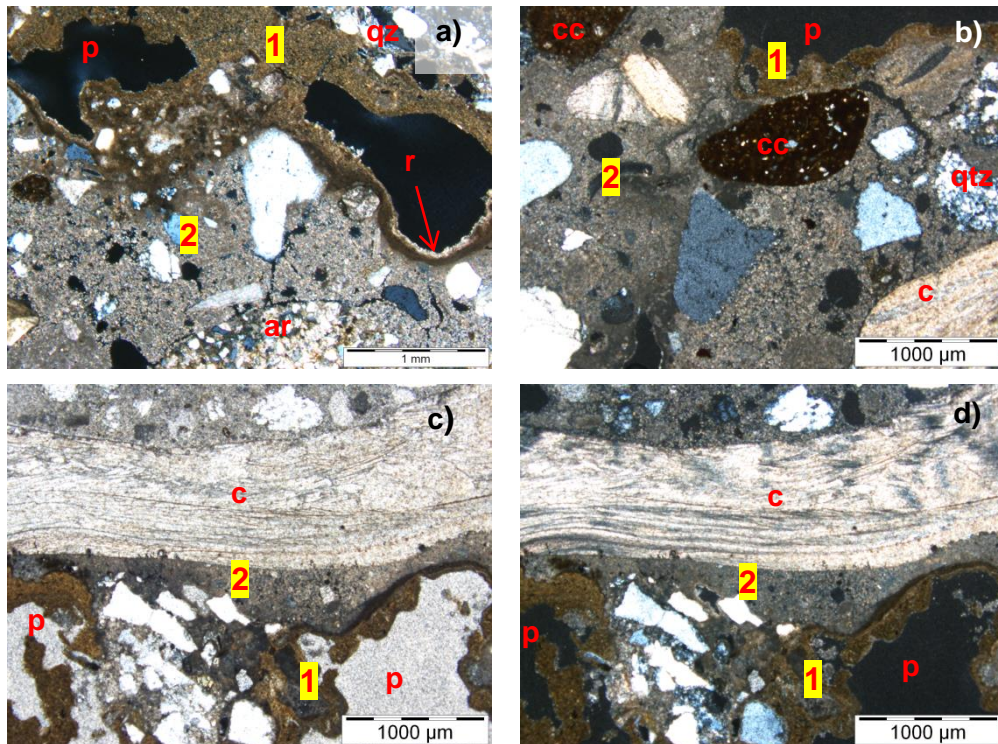


Figura 39 – Aspectos petrográficos da amostra AE2 em nicóis cruzados [a), b) e d)] e em nicóis paralelos [c)]

Na figura 39 observam-se dois ligantes distintos (1 e 2), que apresentam cores diferentes. Embora microcristalinos, deverão corresponder a duas argamassas distintas que se apresentam perfeitamente unidas. A distribuição dos agregados é menos homogênea que em AE1. Apesar de possuírem o mesmo grau de rolamento, o grau de selecção dos agregados é heterogêneo. Estes são constituídos maioritariamente por grãos detríticos de quartzo (em a) observa-se um grão de quartzo policristalino (*qz*)), apesar da coexistência de clastos de diferentes naturezas, como se observa em a), onde ocorre um clasto de origem arenítica (*ar*); em b), onde ocorrem fragmentos de cerâmica (*cc*) e clasto quartzítico (*qtz*) e em c), onde ocorrem fragmentos de conchas de lamelibrânquios (*c*).

Quanto à estrutura porosa, pode observar-se em todas as estampas da figura a ocorrência de porosidade, em particular em a) onde se observa recristalização tardia de carbonatos de hábito fibroso (*r*) bordejando os poros (*p*).

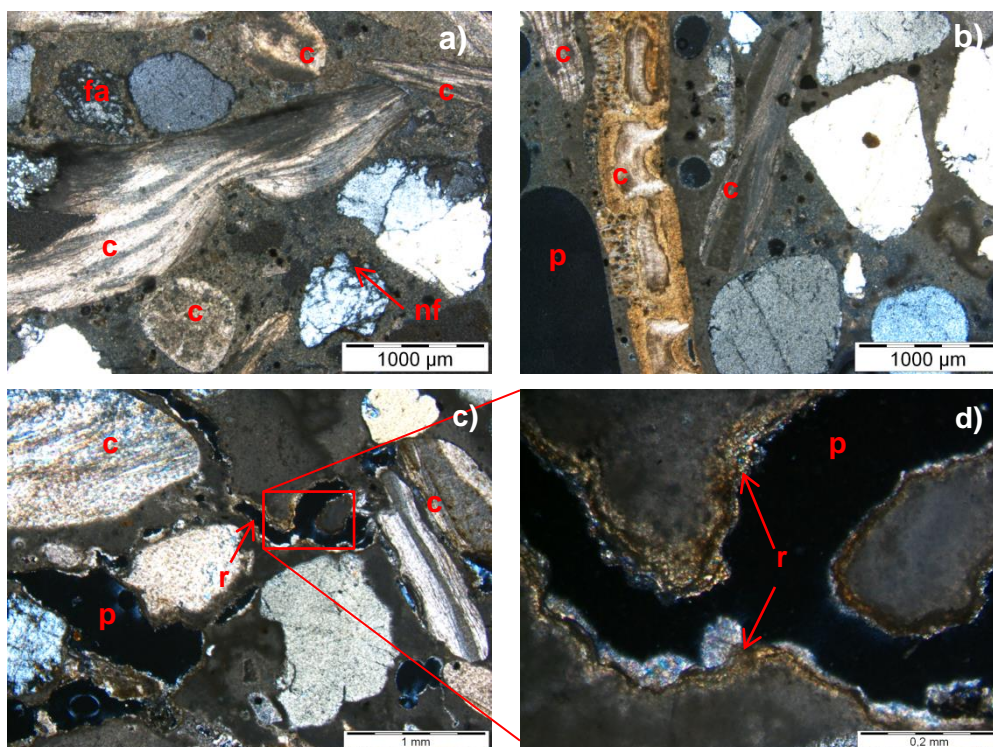


Figura 40 – Aspectos petrográficos da amostra CDB1 em nicóis cruzados

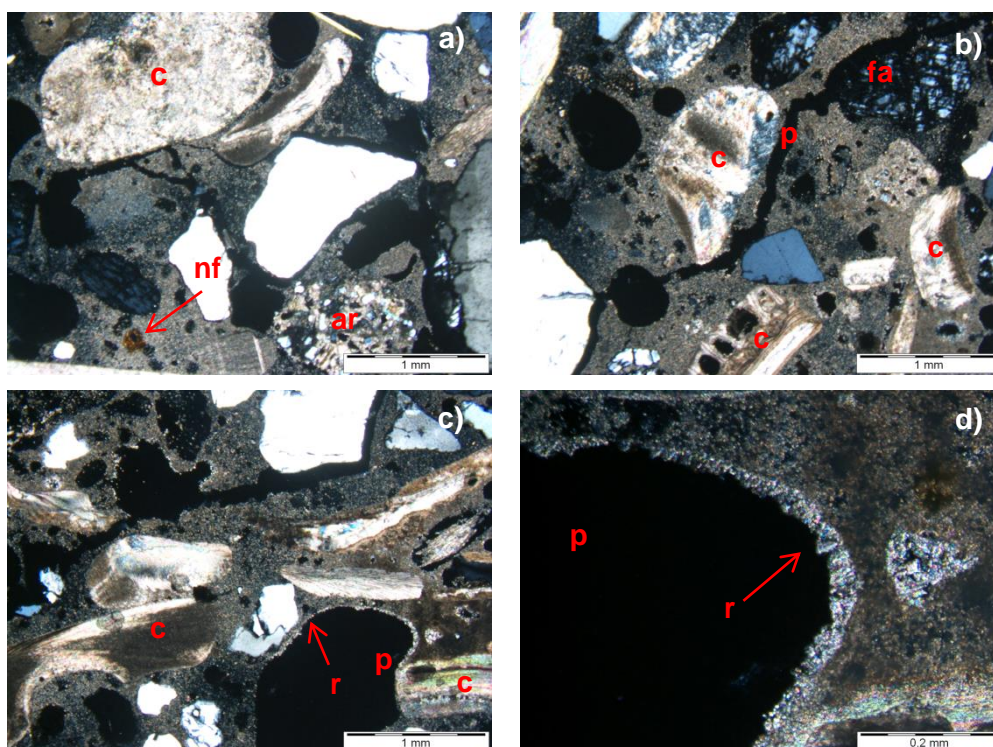


Figura 41 – Aspectos petrográficos da amostra CDB2 em nicóis cruzados

A amostra CDB1, observável na figura 40, exibe um considerável teor em bioclastos (c) representados maioritariamente por conchas carbonatadas distribuídas de forma homogênea e de dimensões variáveis. O cortejo de agregados é completado por grãos

detríticos siliciosos pouco alterados. Observa-se, no entanto, na estampa *a*) a ocorrência de substância neoformada (*nf*), anisótropa, na interface entre um grão de quartzo com o ligante. Na mesma estampa é possível observar também um clasto feldspático alterado (*fa*). O grau de rolamento dos agregados é variável de sub-anguloso a sub-rolado. De um modo geral as conchas carbonatadas apresentam-se sub-roladas a roladas.

Quanto à estrutura porosa da amostra CDB1, pode observar-se em *c*) e *d*) microfissuração (*p*) associada a eventual retracção com recristalizações tardias de carbonatos (*r*) de hábito fibroso nos bordos das fissuras.

Na figura 41, que se refere à amostra CDB2, é visível o elevado teor em bioclastos (*c*) representados maioritariamente por conchas carbonatadas distribuídas de forma homogênea e de dimensões variáveis. Observa-se na estampa *a*) a ocorrência de um litoclasto arenítico de cimento carbonatado (*ar*). Outras singularidades observáveis são representadas na estampa *c*) por uma substância neoformada castanha no interface com o ligante (*nf*), e na estampa *b*) por um grão de feldspato alcalino alterado (*fa*).

Observar-se ainda nas estampas *c*) e *d*) evidências de microfissuração e porosidade (*p*) com recristalizações tardias de carbonatos (*r*) de hábito fibroso nos bordos de um poro.

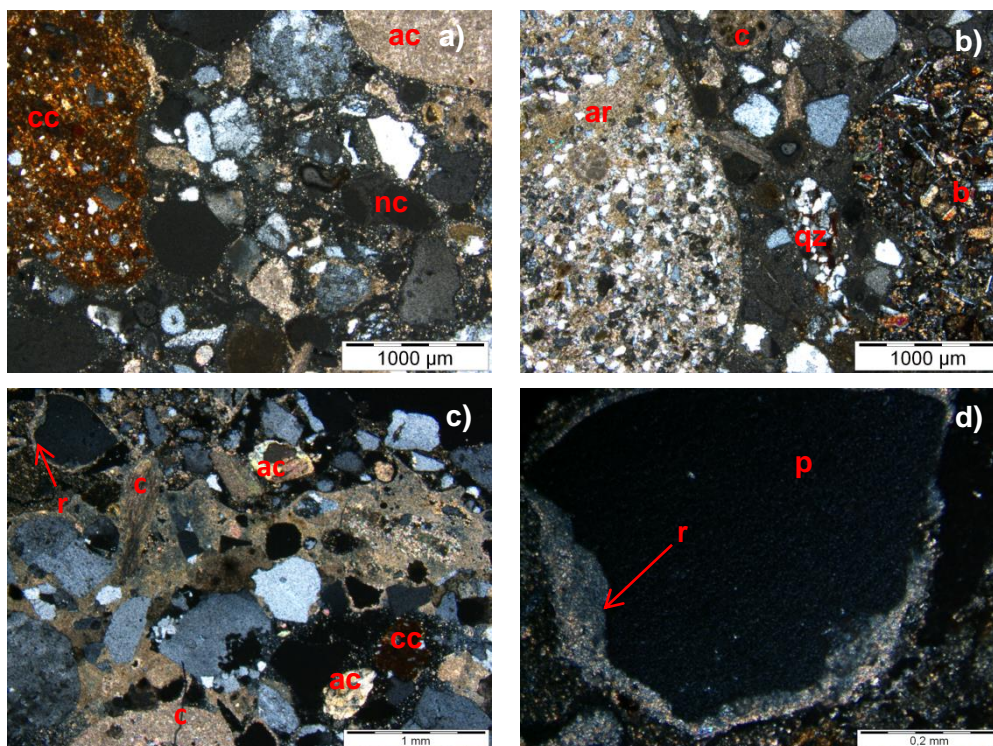


Figura 42 – Aspectos petrográficos da amostra ADJ1 em nicóis cruzados

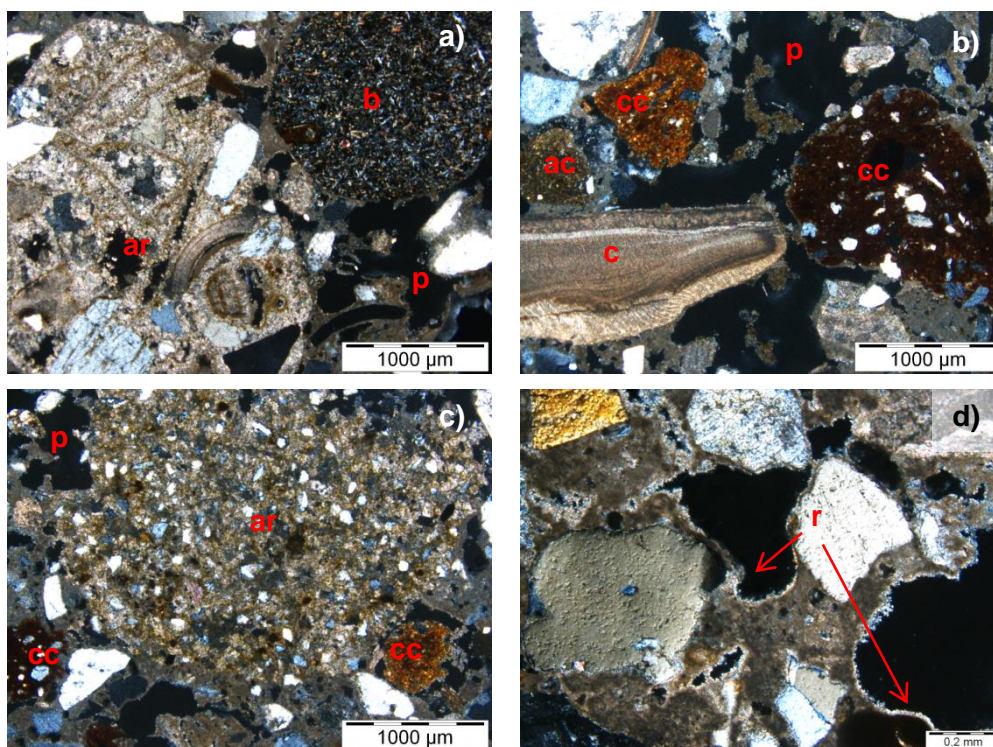


Figura 43 – Aspectos petrográficos da amostra ADJ2 em nicóis cruzados

Na figura 42 observa-se a distribuição espacial dos agregados da amostra ADJ1. Estes configuram uma distribuição homogênea, apesar do grau de selecção reflectir uma seriação granulométrica elevada, com grãos de dimensões variáveis, muito heterogêneos. Observa-se a ocorrência de fragmentos cerâmicos (cc), litoclastos areníticos (ar) calcários (ac), assim como conchas carbonatadas (c). Na estampa b) observa-se um litoclasto de origem vulcânica (b), inequigranular de grão fino e um grão de quartzo policristalino alterado (qz). Observa-se ainda na estampa a) um nódulo de cal (nc).

Nas estampas c) e d) da figura 42, observa-se o mesmo poro (p) fechado (ampliado em d)) com recristalizações tardias de carbonatos ao longo do bordo.

Dos aspectos petrográficos visualizados na figura 43, que dizem respeito à amostra ADJ2, destaca-se a similaridade textural com a amostra ADJ1 e a ampla distribuição dimensional dos agregados. Na estampa a) observa-se um litoclasto basáltico (b) e outro litoclasto arenítico (ar) de maiores dimensões do que o observado na estampa c). Na estampa b) observa-se um grão de origem carbonatada (ac), e outros agregados de várias origens, concha (c) e fragmentos cerâmicos (cc).

Nas estampas b) e d) observa-se a configuração da porosidade (p), que na orla interior dos poros fechados apresenta recristalizações tardias de carbonatos.

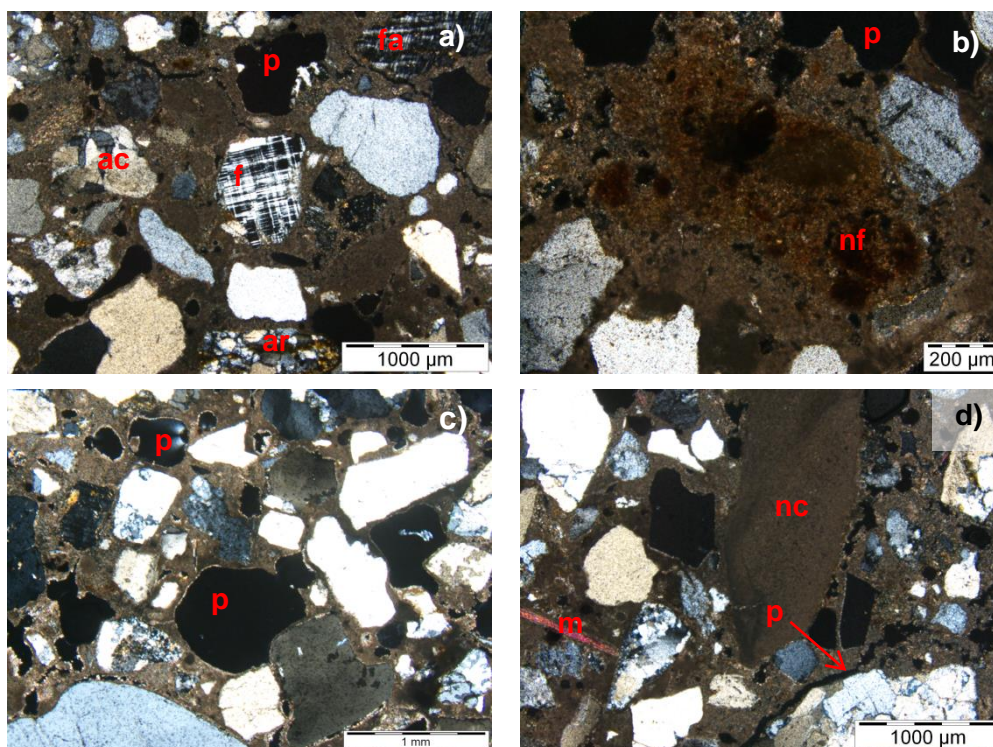


Figura 44 – Aspectos petrográficos da amostra SJP1 em nicóis cruzados

Na figura 44 observa-se a ocorrência de agregados com grau de rolamento variável de anguloso a sub-rolado. Os principais constituintes identificados são agregados siliciosos, entre os quais o quartzo e o feldspato alcalino (*f*). Observam-se litoclastos de origem sedimentar detrítica (*ar*) e outros litoclastos de origem carbonatada (*ac*). Na estampa a) observa-se um clasto de feldspato alcalino alterado e na estampa b) é visível uma substância de neoformação (*nf*) de tonalidade castanha disposta no seio da matriz ligante. É ainda visível um nódulo de cal (*nc*) e uma mica moscovítica (*m*) na estampa d).

Uma vez mais se encontram dispersos pela argamassa, poros com recristalizações nos bordos e microfissuras eventualmente associadas a fenómenos de retracção, como atesta a estampa d).

A amostra SJP2 (cf. figura 45) apresenta variabilidade na selecção granulométrica dos agregados. De novo são visíveis constituintes de origem carbonatada, quer sejam litoclastos de origem carbonatada (*ac*), quer sejam biogénicos (*c*) ou detríticos (*ar*). O grau de rolamento é variável, sendo maioritariamente sub-anguloso nos agregados de menor dimensão observados na estampa b). Observam-se ainda nódulos de cal (*nc*) e recristalizações tardias de carbonatos (*r*) nos poros (*p*).

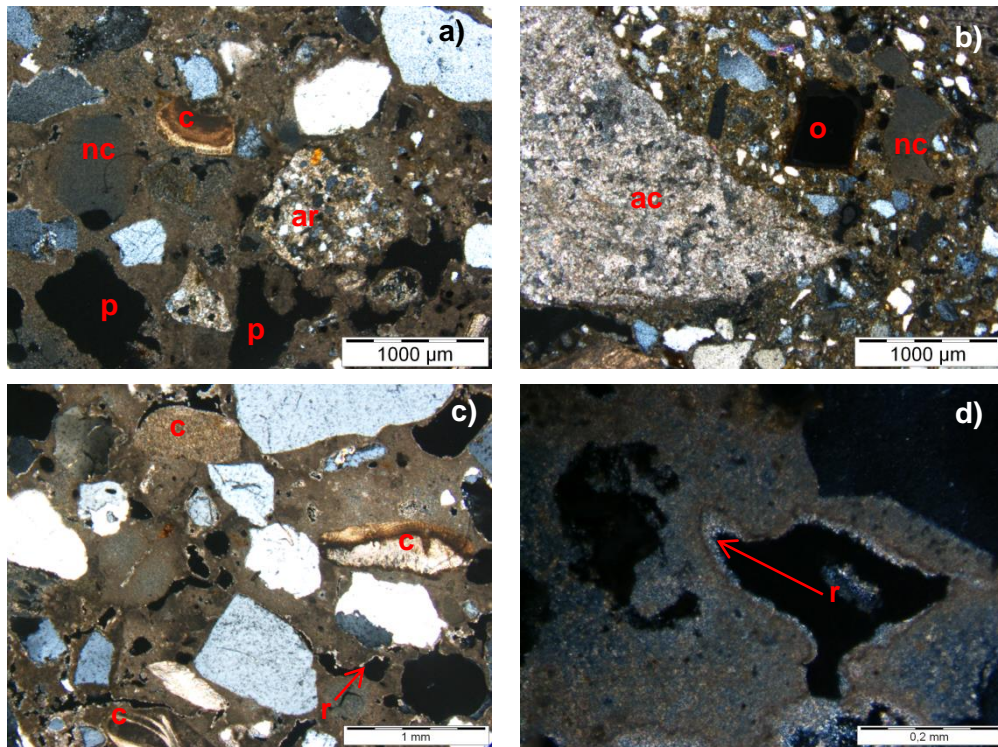


Figura 45 – Aspectos petrográficos da amostra SJP2 em nicóis cruzados

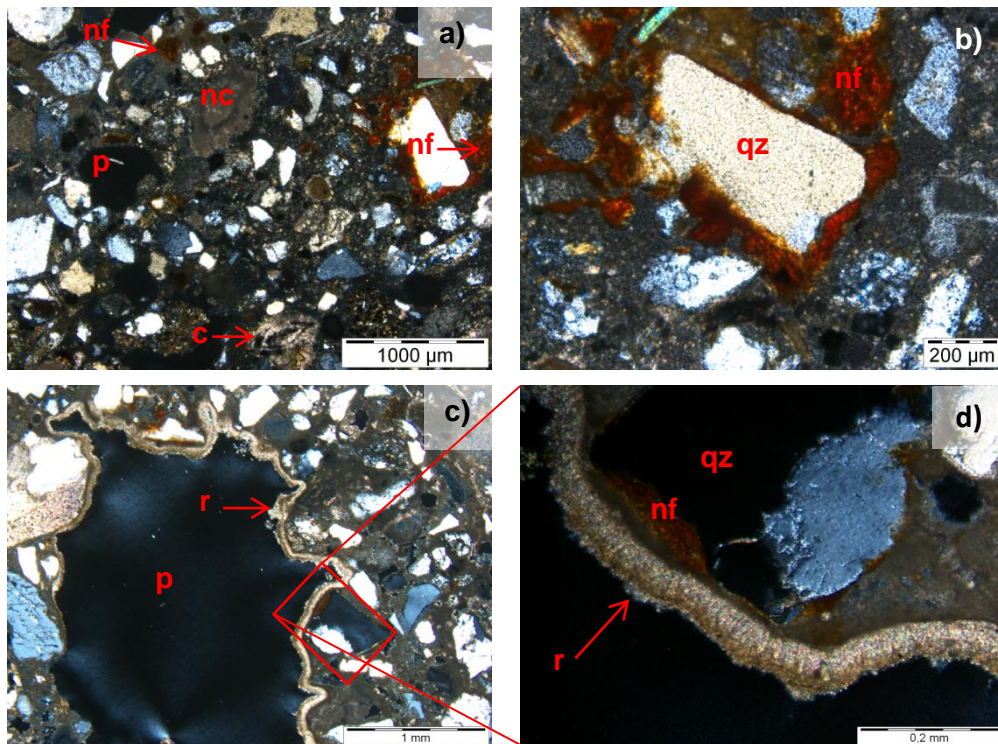


Figura 46 – Aspectos petrográficos da amostra PSM1 em nicóis cruzados

Na figura 46 observa-se uma distribuição homogênea dos agregados na amostra PSM1, representados maioritariamente por grãos de origem siliciosa com rolamento variável. Nos agregados não siliciosos incluem-se os nódulos de cal (*nc*) e as conchas carbonatadas, das quais se observa na estampa *c*) um exemplar de foraminífero (*c*). Na estampa *b*) (ampliada de *a*)), observa-se a presença de substância neoformada (*nf*) castanha-avermelhada em torno de um grão de quartzo (*qz*) e disseminada pelo ligante envolvente. Na estampa *d*) observa-se igualmente uma substância de neoformação anisótropa (*nf*) no interface entre um agregado de quartzo (*qz*), parcialmente extinto, e o ligante.

Quanto à porosidade destaca-se a recristalização bem desenvolvida de carbonatos (*r*) no bordo de um grande poro (*p*), como se observa nas estampas *c*) e *d*).

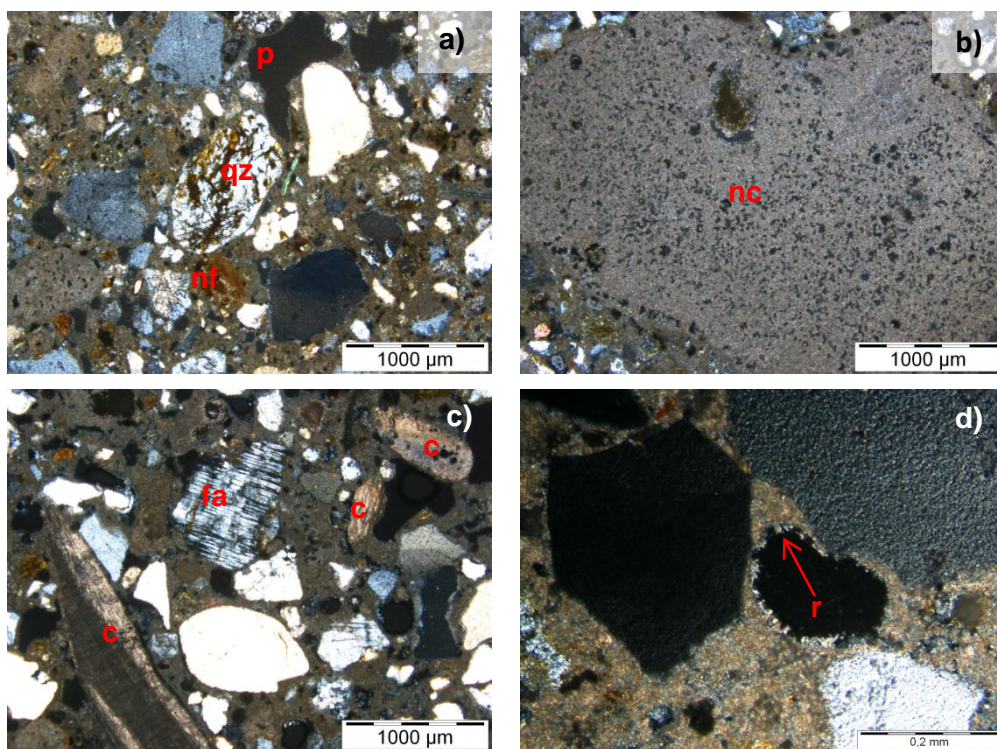


Figura 47 – Aspectos petrográficos da amostra PSM2 em nicóis cruzados

A figura 47 (amostra PSM2) apresenta aspectos texturais semelhantes aos aspectos identificados na amostra PSM1. Observam-se alguns agregados alterados (quartzo – *qz*, e feldspato alcalino – *fa*) e conchas carbonatadas roladas, essencialmente representadas por lamelibrânquios (*c*). Destaque para a presença de um nódulo de cal na estampa *b*) de dimensão superior a 1 mm e ainda para o pormenor da recorrente recristalização de carbonatos no bordo dos poros (*r*)

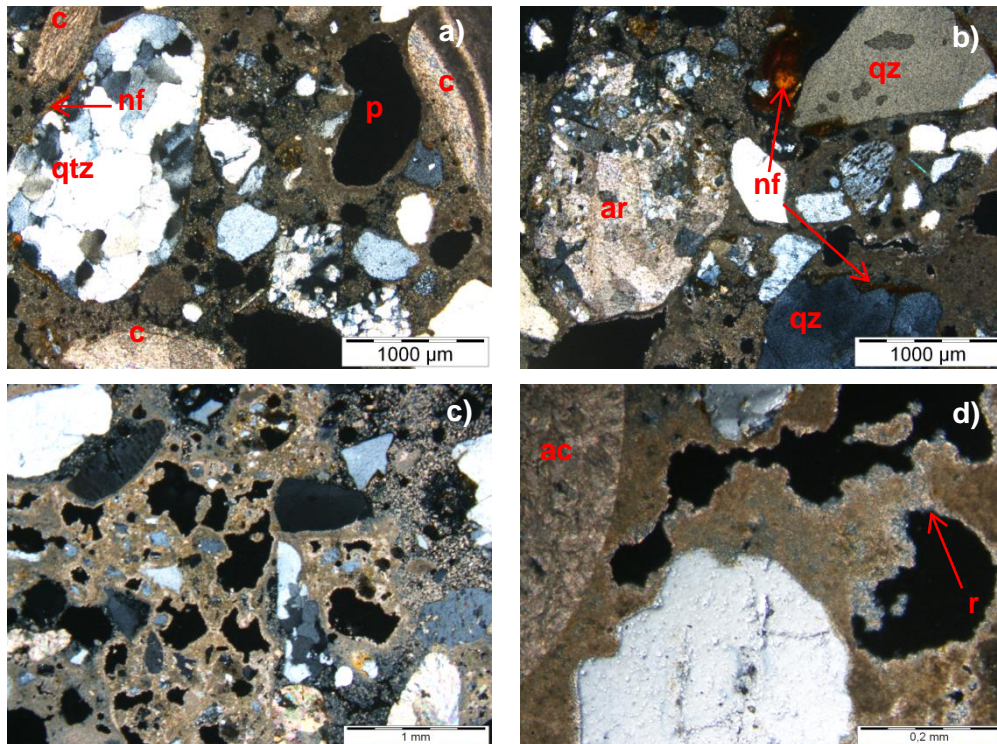


Figura 48 – Aspectos petrográficos da amostra RNA1 em nicóis cruzados

A figura 48 apresenta a ocorrência de agregados de natureza variada na amostra RNA1, com prevalência de agregados de origem siliciosa. Ocorrem porém agregados de origem carbonatada, como são exemplo as conchas carbonatadas (c) roladas e litoclastos calcários (ac) e areníticos (ar). Observam-se substâncias de neoformação no interface entre os grãos de quartzito (na estampa a)) e de quartzo (na estampa b)) e o ligante.

A estampa c) remete para a ocorrência da porosidade persistente, dispersa no ligante e a estampa d) evidencia a recristalização tardia de carbonatos (r) no bordo dos poros.

4.1. Análise petrográfica modal por contagem de pontos

Apresentam-se nas tabelas 10 e 11 os resultados da análise petrográfica modal por contagem de pontos. Das tabelas constam as frequências relativas dos constituintes identificados, o número de pontos contabilizado para cada constituinte e o quociente F , determinado para a obtenção da razão entre ligante e agregado.

Tabela 10 – Análise petrográfica modal. Contabilização de pontos e quociente ligante/agregado (F) [RILEM, 2000; 2001]

Natureza dos constituintes	Amostras										
	AE1	AE2	CDB1	CDB2	ADJ1	ADJ2	SJP1	SJP2	PSM1	PSM2	RNA1
Quartzo	275	170	202	242	290	302	466	241	464	325	288
Feldspato alcalino	22	24	15	36	2	27	64	18	33	52	18
Plagioclase	0	1	0	0	2	1	1	0	11	4	3
Moscovite	0	1	0	0	0	0	0	0	4	1	0
Biotite	0	0	0	0	2	0	0	0	2	0	0
Quartzito	1	2	0	0	0	5	3	0	6	0	4
Litoclastos calcários	2	44	2	9	228	201	5	92	14	9	2
Litoclastos areníticos e calcareníticos	44	282	12	32	0	83	13	97	16	61	14
Litoclastos basálticos	20	1	0	2	8	0	0	1	0	0	1
Litoclastos de xisto	0	0	0	0	0	0	1	0	0	2	0
Conchas carbonatadas	145	60	171	230	100	68	10	220	50	68	74
Fragmentos cerâmicos	0	9	0	0	20	87	0	0	3	18	2
Nódulos de cal	3	1	27	8	6	1	17	0	27	25	10
Subst. de neoformação, opacos e outras subst.	18	15	18	8	18	16	8	11	34	28	5
Matriz/Ligante	392	460	508	447	408	286	466	330	508	408	503
Poros	208	220	151	78	48	201	77	65	187	112	414
Total de contagens	1130	1290	1106	1092	1132	1278	1131	1075	1359	1113	1338
F $\left(\frac{\text{volume de ligante}}{\alpha \times \text{volume dos agregados}} \right)$	0,29	0,30	0,45	0,31	0,24	0,14	0,31	0,19	0,30	0,27	0,47

Tabela 11 – Análise petrográfica modal por contagem de pontos. Frequências relativas dos constituintes (% em volume).

Natureza dos constituintes	Amostras										
	AE1	AE2	CDB1	CDB2	ADJ1	ADJ2	SJP1	SJP2	PSM1	PSM2	RNA1
Quartzo	24,34	13,18	18,26	22,16	25,62	23,63	41,20	22,42	34,14	29,20	21,52
Feldspato alcalino	1,95	1,86	1,36	3,30	0,18	2,11	5,66	1,67	2,43	4,67	1,35
Plagioclase	0,00	0,08	0,00	0,00	0,18	0,08	0,09	0,00	0,81	0,36	0,22
Moscovite	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	0,09	0,00
Biotite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00

Tabela 11 – Análise petrográfica modal por contagem de pontos. Frequências relativas dos constituintes (% em volume) [continuação].

Natureza dos constituintes	Amostras										
	AE1	AE2	CDB1	CDB2	ADJ1	ADJ2	SJP1	SJP2	PSM1	PSM2	RNA1
Quartzito	0,09	0,16	0,00	0,00	0,00	0,39	0,27	0,00	0,44	0,00	0,30
Litoclastos calcários	0,18	3,41	0,18	0,82	20,14	15,73	0,44	8,56	1,03	0,81	0,15
Litoclastos areníticos e calcareníticos	3,89	21,86	1,08	2,93	0,00	6,49	1,15	9,02	1,18	5,48	1,05
Litoclastos basálticos	1,77	0,08	0,00	0,18	0,71	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,07
Litoclastos de xisto	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,18	0,00
Conchas carbonatadas	12,83	4,65	15,46	21,06	8,83	5,32	0,88	20,47	3,68	6,11	5,53
Fragmentos cerâmicos	0,00	0,70	0,00	0,00	1,77	6,81	0,00	0,00	0,22	1,62	0,15
Nódulos de cal	0,27	0,08	2,44	0,73	0,53	0,08	1,50	0,00	1,99	2,25	0,75
Subst. de neoformação, opacos e outras subst.	1,59	1,16	1,63	0,73	1,59	1,25	0,71	1,02	2,50	2,52	0,37
Matriz/Ligante	34,69	35,66	45,93	40,93	36,04	22,38	41,20	30,70	37,38	36,66	37,59
Poros	18,41	17,05	13,65	7,14	4,24	15,73	6,81	6,05	13,76	10,06	30,94
Total (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

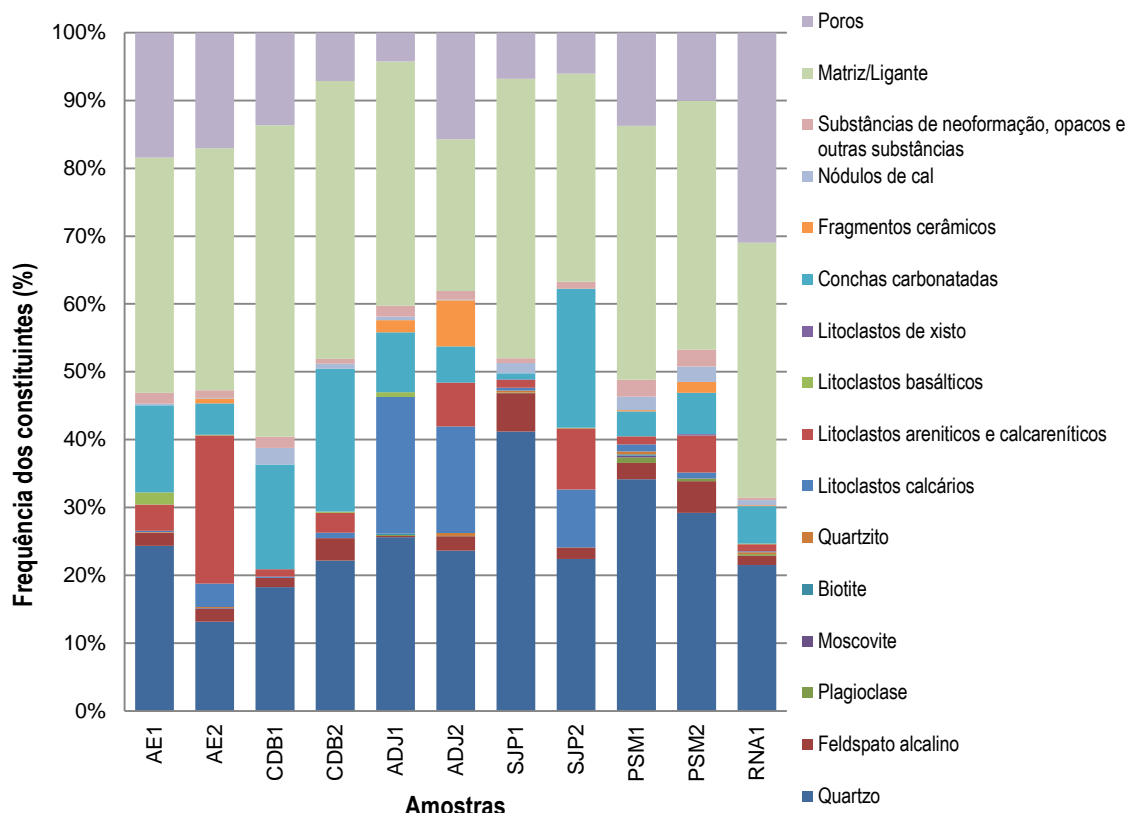


Figura 49 – Representação da frequência dos constituintes por contagem de pontos

A análise modal realizada revela que, de entre todos os constituintes, o ligante é o mais representado em todas as amostras com exceção das amostras ADJ2 e SJP1.

A última possui igual teor em quartzo. As amostras da Casa dos Bicos e a amostra SJP1 possuem a maior ocorrência em ligante, ficando os seus teores acima de 40%.

Seguidamente o segundo constituinte mais representado é o quartzo, possuindo também a amostra SJP1 a proporção mais elevada com teor aproximado de 41%.

De entre todas as amostras, a amostra SJP2 e as amostras da Casa dos Bicos apresentam o maior teor em conchas carbonatadas, com valores acima de 15%.

O somatório de litoclastos calcários, areníticos e calcareníticos é variável. As amostras do Arco de Jesus e a amostra AE2 apresentam os teores mais elevados, acima de 20%.

Para as outras substâncias contabilizadas, destaca-se a elevada presença de fragmentos cerâmicos na amostra ADJ2, com teor aproximado de 7% e a ausência destes constituintes nas amostras da Casa dos Bicos, em ambas as amostras da Rua de S. João da Praça e na amostra AE1. Embora a amostra ADJ1 possua o segundo valor mais elevado (ca. 2%), este não se aproxima da frequência registada na amostra ADJ2.

Quanto à frequência de nódulos de cal, são as amostras CDB1 e PSM2 as que apresentam os teores mais elevados, acima de 2%, ainda que globalmente reduzidos. No cálculo do quociente F, os nódulos de cal foram considerados como agregados e a constante α foi calculada utilizando as densidades dos constituintes apresentadas na tabela 5.

As amostras do Pátio da Sra. de Murça registam os teores mais elevados para o conjunto de substâncias neoformadas, opacos e outras, com frequências aproximadas de 2,5%.

Destaca-se o elevado volume que a porosidade ocupa na amostra RNA1, com uma frequência acima de 30%. As restantes amostras possuem valores inferiores, sendo a amostra ADJ1 a que apresenta a mais baixa frequência (< 5%). Esta frequência reduzida poderá estar relacionada com o facto de uma área considerável da lâmina delgada ser ocupada por um grande fragmento de agregado calcário no qual se contabilizaram 228 pontos, traduzindo uma redução da representatividade amostral.

Da contabilização efectuada, apenas as amostras AE2, ADJ2, SJP1, SJP2, PSM1 e PSM2 apresentam um somatório de volume de agregados siliciosos superior ao ocupado pela matriz/ligante.

Após a aplicação do quociente F, o resultado da razão volúmica ligante/agregado obtida revela que o volume de agregados em todas as amostras é aproximadamente, pelo menos, duas vezes superior ao volume de ligante.

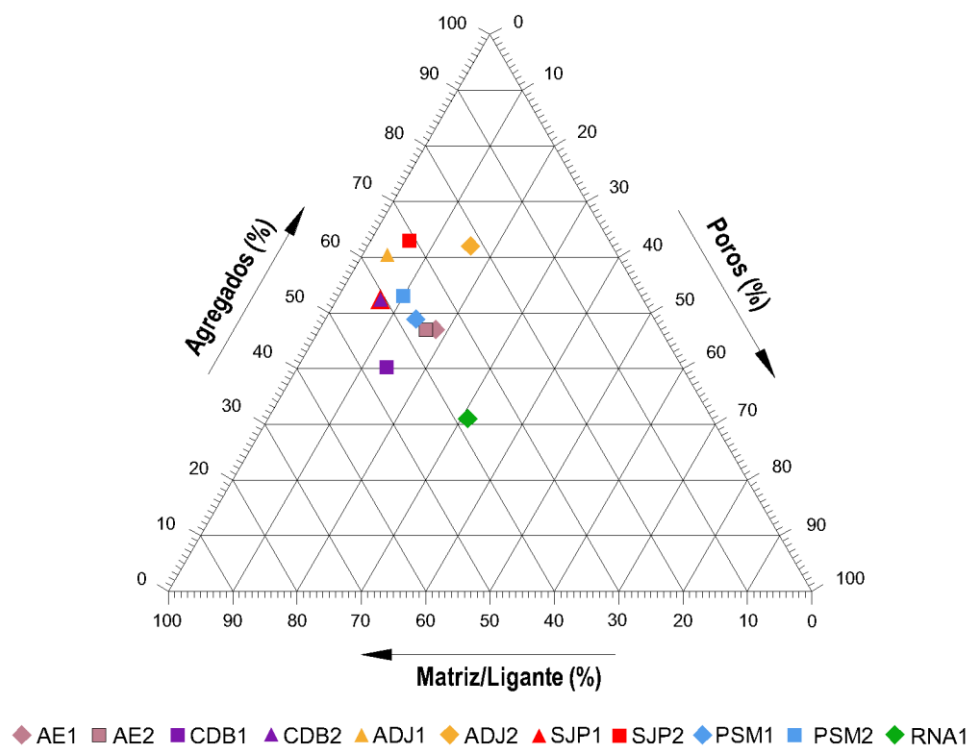


Figura 50 – Diagrama triangular representando a relação entre as frequências relativas de agregados, poros e matriz/ligante obtidas por contagem de pontos

5. Caracterização física e mecânica

Os resultados dos ensaios físicos e mecânicos apresentam-se compilados em conjunto nas tabelas 12, 13 e 14.

As figuras 51 e 52 representam respectivamente a absorção de água e secagem em função do tempo. Na figura 54 representam-se as rectas de tendência que apoiam o cálculo da velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas. Conforme já se referiu a escala de medições foi reduzida a 4 intervalos, devido à irregularidade dos provetes e sua reduzida dimensão, pelo que a interpretação dos resultados deverá ser realizada com algum cuidado.

Tabela 12 – Resultados dos ensaios de absorção capilar

Absorção de água por capilaridade						
				Coeficiente de capilaridade por contacto ($\text{kg m}^{-2} \text{min}^{1/2}$)		
Amostras	Área da superfície em contacto com água (mm^2)	Massa da amostra (g)	Área/Massa ($\text{mm}^2 \text{g}^{-1}$)	C_{cc5} (aos 5 minutos)	$C_{cc90-10}$ (entre e 90 minutos)	C_{cc24} (a 24h)
AE1	1220	80,17	15,22	0,87	1,43	0,41
CDB1	768	26,33	29,17	1,18	0,43	0,19
CDB2	816	40,24	20,28	2,63	0,58	0,33
ADJ1	1189	66,49	17,88	3,31	0,14	0,33
ADJ2	957	72,43	13,21	1,02	1,39	0,46
SJP1	990	73,2	13,52	1,74	0,86	0,40
PSM1	1024	17,79	57,56	0,62	0,29	0,14
RNA1	864	32,3	26,75	1,91	0,22	0,21

Tabela 13 – Resultados dos ensaios de porosidade aberta e massa volúmica aparente

Porosidade aberta e massa volúmica aparente					
	Massa do provete seco	Massa do provete imerso em água	Massa do provete saturado	Porosidade aberta	Massa volúmica aparente
Amostras	m_d (g)	m_h (g)	m_s (g)	P_o (%)	ρ_b (kg m^{-3})
AE1	19,02	11,40	25,35	45	1360
CDB2	27,54	15,90	34,28	37	1500
ADJ1	21,82	12,63	25,96	31	1630
ADJ2	36,36	21,06	41,44	25	1780

Tabela 14 – Resultados da caracterização mecânica

Ultra-sons							Resistência à compressão
				Coeficiente de Poisson	Módulo de elasticidade dinâmico	Velocidade de propagação	
Amostras	Massa do provete (g)	Área do provete (mm^2)	Espessura do provete (mm)	(ν)	E_{dus} (Mpa)	V_{us} (m s^{-1})	σ_c (N mm^{-2})
AE1	117,4	2780	24,9	0,2	169	332	0,37
CDB2	90,4	3216	18,8	0,2	119	297	0,9
SJP1	291,4	2317	32,8	0,2	1325	620	-
ADJ1	262,1	3601	43,9	-	-	-	1,61
ADJ2	147,7	3016	21,4	-	-	-	0,46

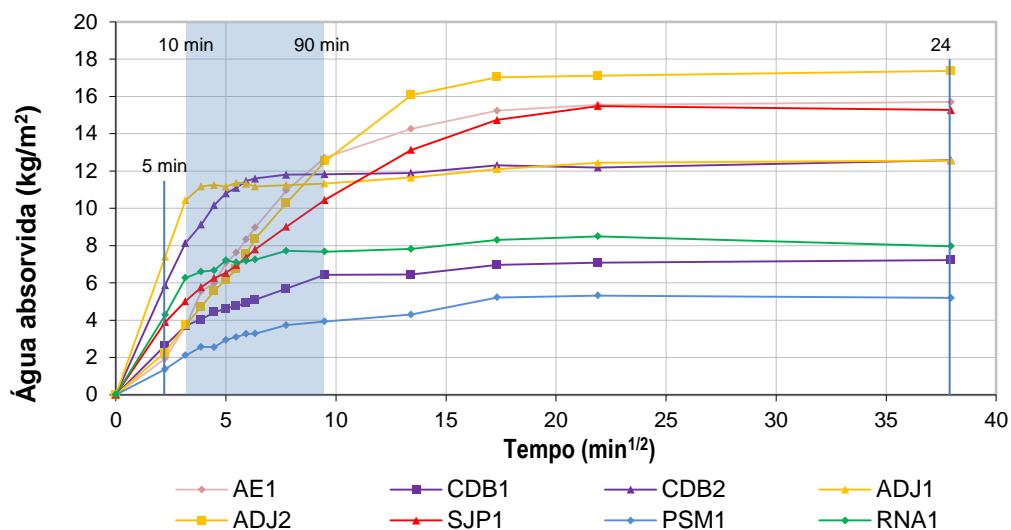


Figura 51 – Curvas de absorção de água. Representação da média dos dois ensaios

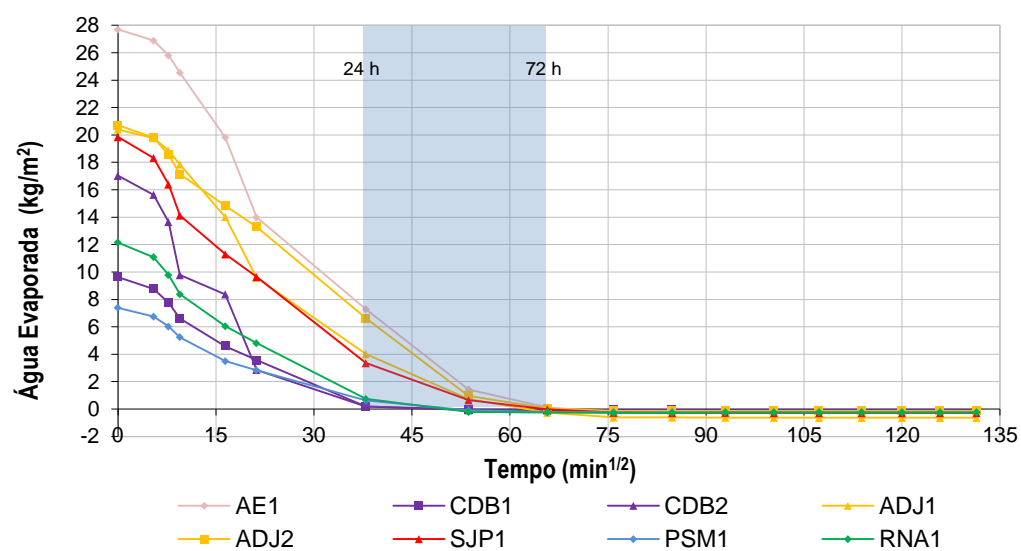


Figura 52 – Curvas de evaporação de água. Representação da média dos dois ensaios

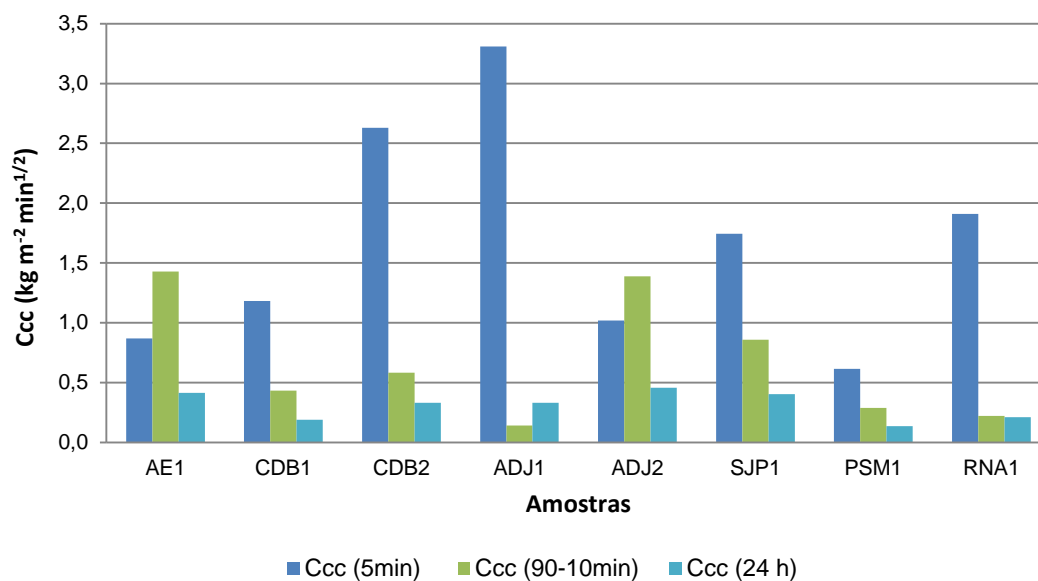


Figura 53 – Relação entre coeficientes de capilaridade por contacto

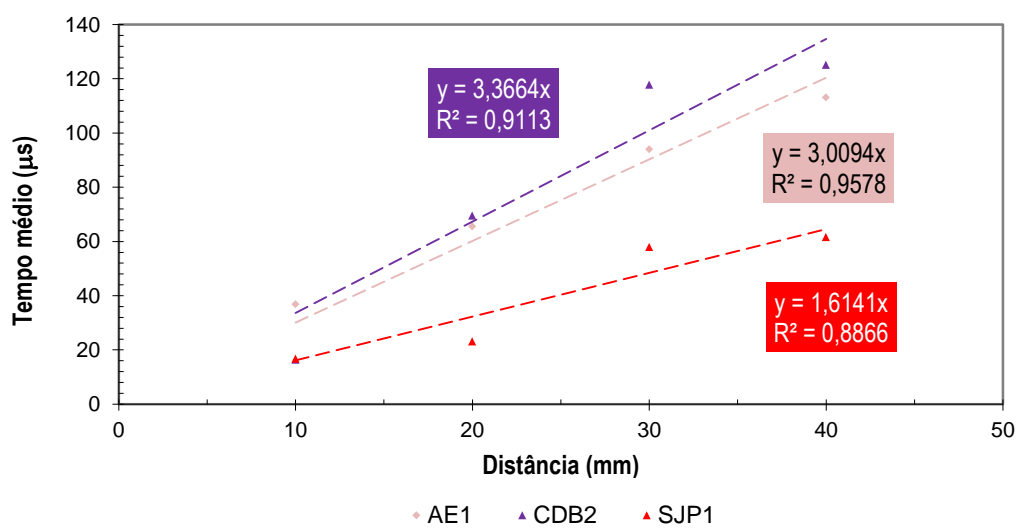


Figura 54 – Rectas de tendência para cálculo da velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas e respectivas equações

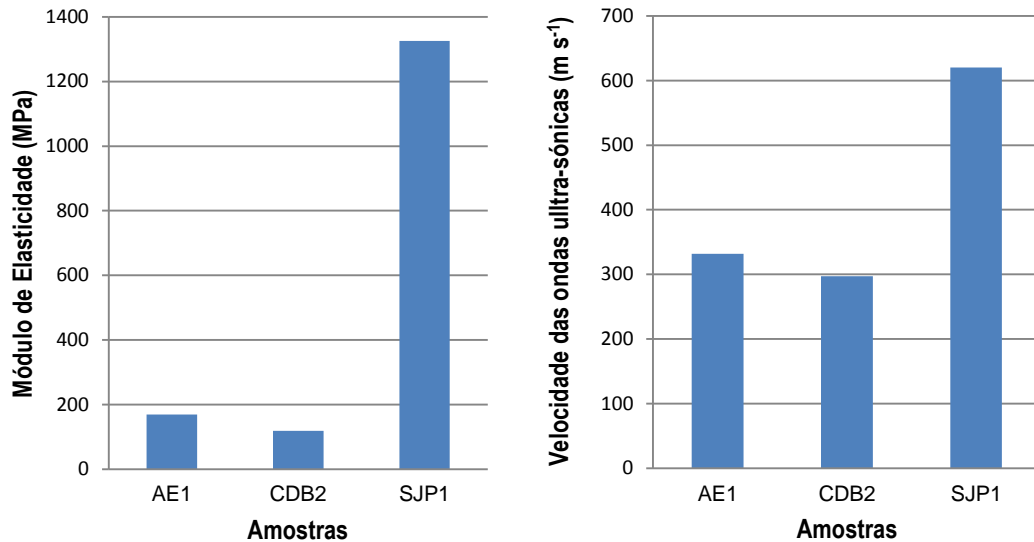


Figura 55 – Módulo de Elasticidade e velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas

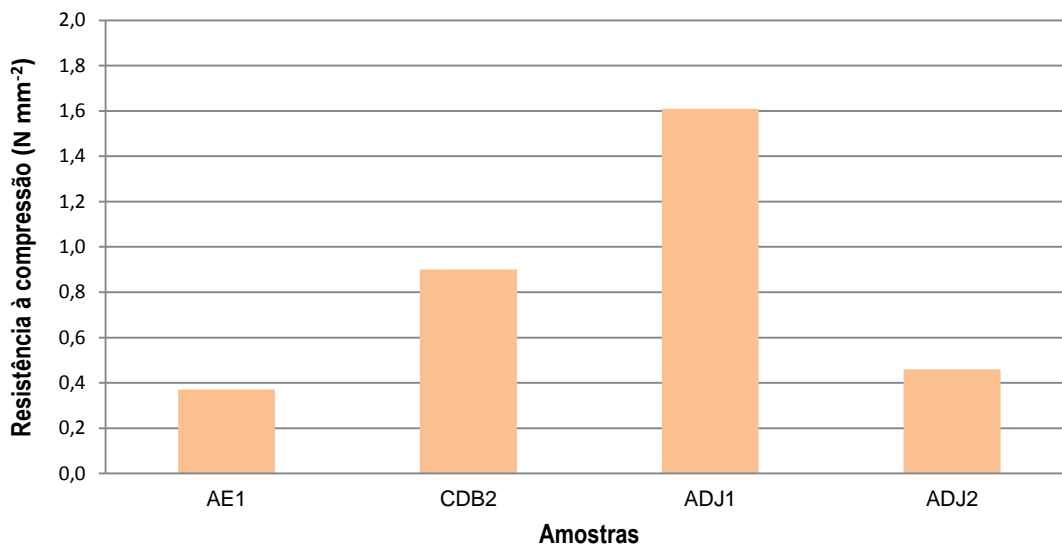


Figura 56 – Resistência à compressão

Da análise aos ensaios realizados verifica-se, no que se refere à absorção de água, que as amostras AE1, CDB1, ADJ2 e PSM1 apresentam velocidades de absorção comparáveis com argamassas antigas de cal em bom estado de conservação ou com grau de degradação reduzido, ou seja, o seu coeficiente de capilaridade por contacto aos 5 minutos situa-se no intervalo 0,3 e 1,5 kg m⁻² min^{1/2} (Magalhães & Veiga, 2009).

Os valores dos coeficientes de capilaridade entre os 10 e os 90 minutos têm menor significado no comportamento das argamassas à absorção de água, uma vez que neste intervalo algumas amostras atingiram a saturação, como ilustram as curvas de absorção capilar na figura 51.

A secagem das amostras ocorre entre as 24 e as 72 horas, sendo as amostras da Casa dos Bicos, a par com as amostras PSM1 e RNA1, aquelas que atingem a secagem mais rapidamente.

A amostra AE1 apresenta valores de módulo de elasticidade e de resistência à compressão reduzidos, indiciando fraca coesão. A elevada porosidade aberta pode ajudar a compreender este fenómeno, uma vez que é expectável a redução da coesão com o aumento da porosidade. Apesar do volume ocupado pela porosidade, obtido por contagem de pontos, ser inferior ao volume obtido pelo ensaio de porosidade aberta, não deixa de ser correlacionável, uma vez que é o segundo mais elevado do conjunto de todas as amostras.

A amostra SJP1 apresenta, por seu lado, absorção elevada às 24 horas e módulo de elasticidade elevado, indiciando boa coesão apesar do seu coeficiente de absorção por contacto aos 5 minutos apontar para uma argamassa em mau estado de conservação. Deve ter-se em conta que os resultados de avaliação das propriedades mecânicas por ultra-sons são meramente indicativos, uma vez que o intervalo de medições foi reduzido. Esta observação é válida para todas as amostras.

A amostra CDB2 apresenta o módulo de elasticidade mais reduzido, porosidade aberta elevada e valor de resistência à compressão reduzido, o que leva a considerar que possui uma fraca coesão e elevada deformabilidade. Para além destas evidências, o valor do coeficiente de capilaridade por contacto aos 5 minutos encontra-se fora do intervalo admitido para argamassas em bom estado de conservação ou com grau de degradação reduzido. Observando a caracterização química, conclui-se que a presença elevada de sulfatos e álcalis favorece a hipótese desta argamassa possuir um grau de degradação elevado.

A elevada absorção de água na amostra ADJ2 às 24 horas, aliada ao baixo valor de resistência mecânica, ainda que apresente uma porosidade relativamente baixa em comparação com as outras amostras analisadas e apesar do reduzido coeficiente de capilaridade por contacto aos 5 minutos, indiciam um mau estado de conservação da argamassa.

A amostra ADJ1 apresenta o pior comportamento à acção capilar da água, possuindo o coeficiente de capilaridade por contacto aos 5 minutos mais elevado ($3,31 \text{ kg m}^{-2} \text{ min}^{1/2}$). O resultado é, portanto, concordante com a hipótese de se tratar de uma argamassa com elevado grau de degradação. Contudo, o valor apresentado para a resistência à compressão, apesar de não ser muito elevado, é de facto o mais elevado dentre todas as amostras analisadas ($1,61 \text{ N mm}^{-2}$). Para além destes resultados, apresenta um valor de porosidade aberta relativamente elevado (31%). Este valor não é correlacionável com a porosidade obtida por contagem de pontos. Como já foi referido, a frequência reduzida da porosidade obtida nesta amostra poderá estar relacionada com a presença de um grande agregado calcário que deverá condicionar a representatividade amostral.

A análise combinada destes resultados sugere a presença de compostos de neoformação que possam conferir hidraulicidade à argamassa, aumentado a sua resistência, facto que é compatível com o teor em sílica solúvel registado nesta argamassa e que indicia a ocorrência destes compostos.

No que respeita às restantes amostras, a avaliação do seu estado de conservação é limitado por não ter sido possível realizar ensaios de caracterização física e mecânica na sua totalidade.

6. Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural incidiu nas amostras AE1, CDB2, ADJ1 e ADJ2, sobre as quais se levantaram dúvidas acerca de eventual ocorrência de compostos de neoformação (preenchendo ou não microfissuras e poros) e/ou de outros aspectos microestruturais que pudessem justificar o comportamento físico e mecânico destas amostras.

A averiguação da presença deste tipo de compostos e de outras características microestruturais pode ajudar a explicar os resultados obtidos pelas análises físicas e mecânicas, contribuindo para uma avaliação mais consistente do estado de conservação e grau de degradação das argamassas.

A identificação destes compostos permitiu ainda complementar os resultados obtidos pela caracterização mineralógica por difractometria de raios X.

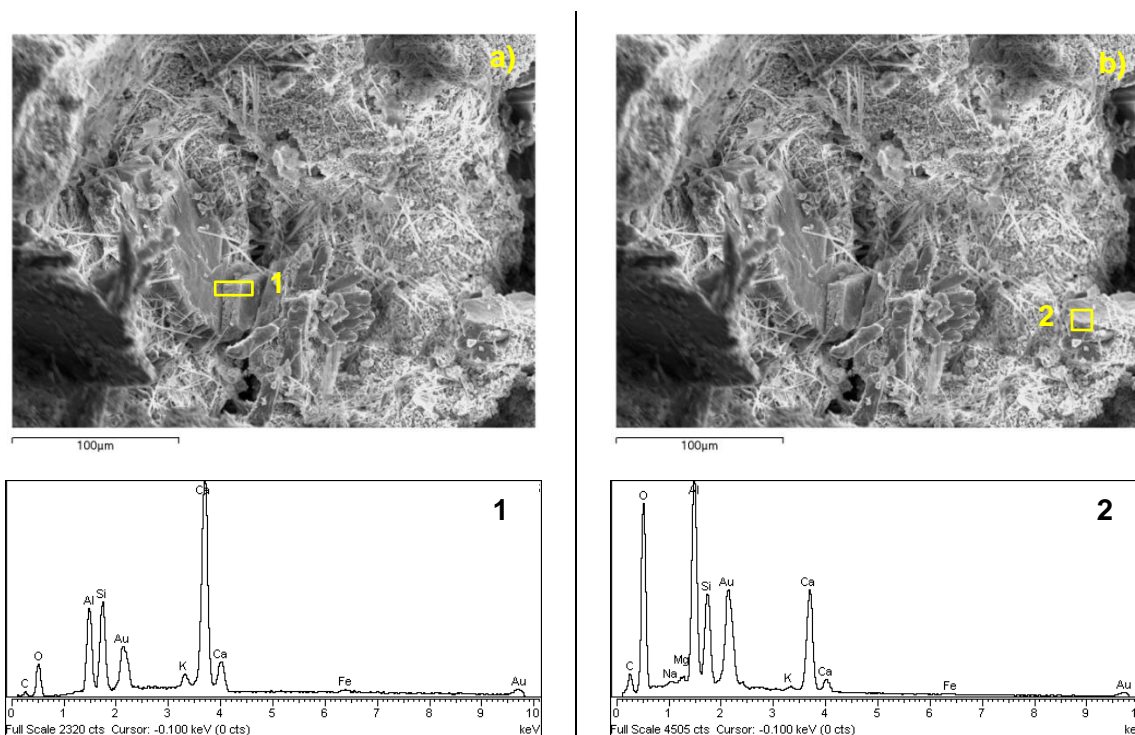


Figura 57 – Imagens de MEV [a) e b)] e microanálise elemental (EDS) [1 e 2]. Aspectos gerais da amostra AE1 com ocorrência de aluminossilicatos de cálcio (espectros EDS)

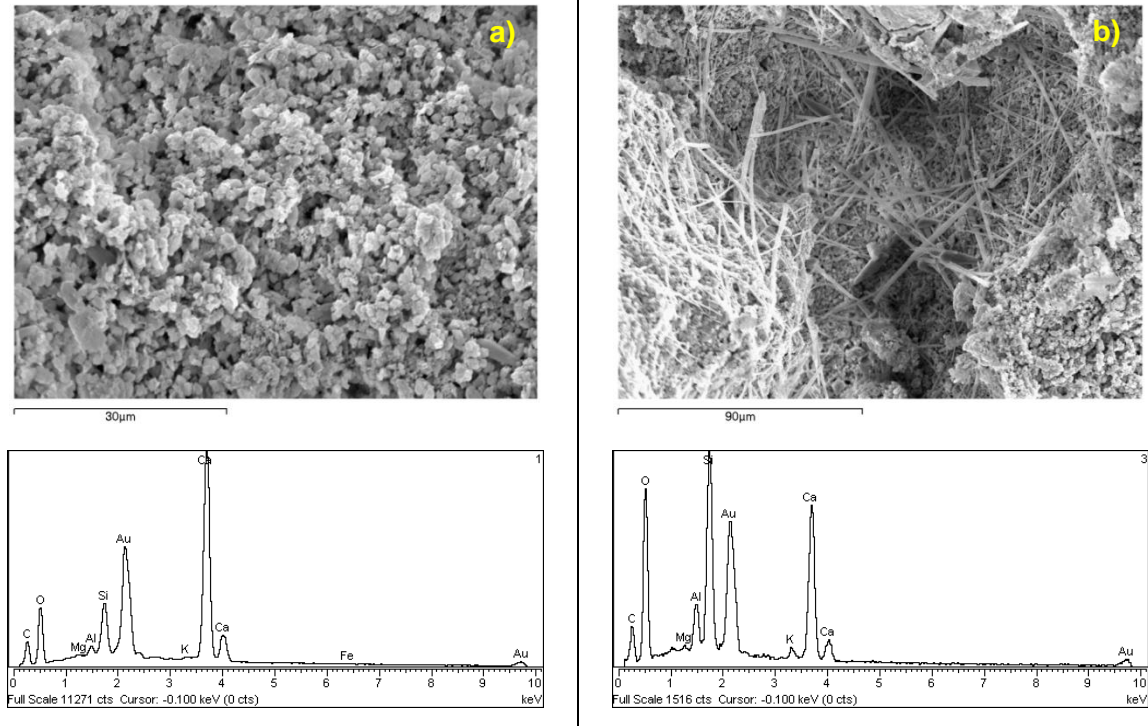


Figura 58 – Imagens de MEV e microanálise elementar (EDS) da amostra AE1; a) Pormenor do ligante constituído maioritariamente por carbonatos de cálcio; b) Zona com cristais de hábito acicular de silicatos e aluminossilicatos de cálcio

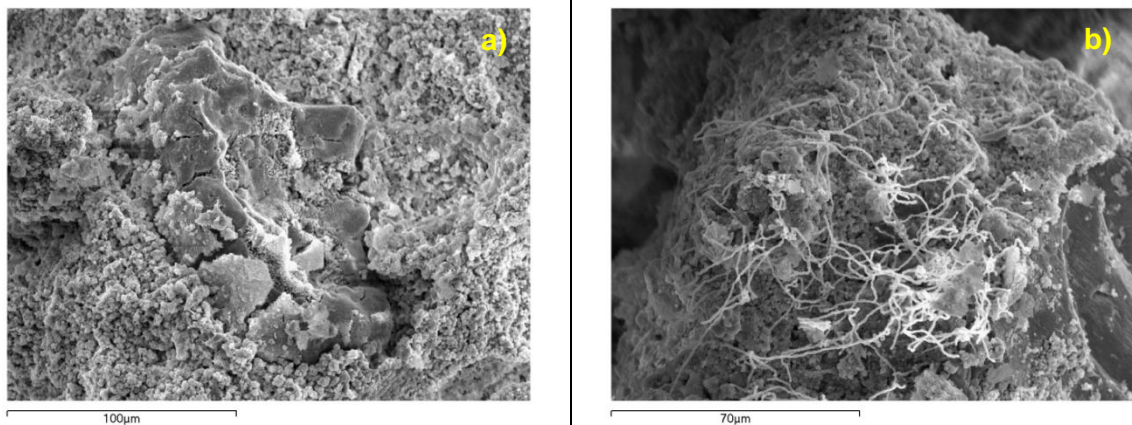


Figura 59 – Imagens de MEV da amostra AE1; a) Pormenor da alteração de um grão de quartzo no centro da estampa; b) Vestígios de colonizações biológicas

As observações microestruturais na amostra AE1 permitiram identificar a presença de compostos de neoformação, nomeadamente de aluminossilicatos e silicatos de cálcio não só em zonas de interface agregado/ligante, mas também revestindo poros, indicando recristalizações por acção de precipitação. Pontualmente observaram-se agregados com contornos de alteração pela reacção com a cal, como sugere a presença dos mesmos compostos de neoformação. Quanto ao ligante, pode afirmar-se que é constituído por carbonatos de cálcio contendo, no entanto,

impurezas, o que leva a crer que a cal não teria sido proveniente de calcários muito puros. Esta amostra mostrou a presença de colonizações biológicas.

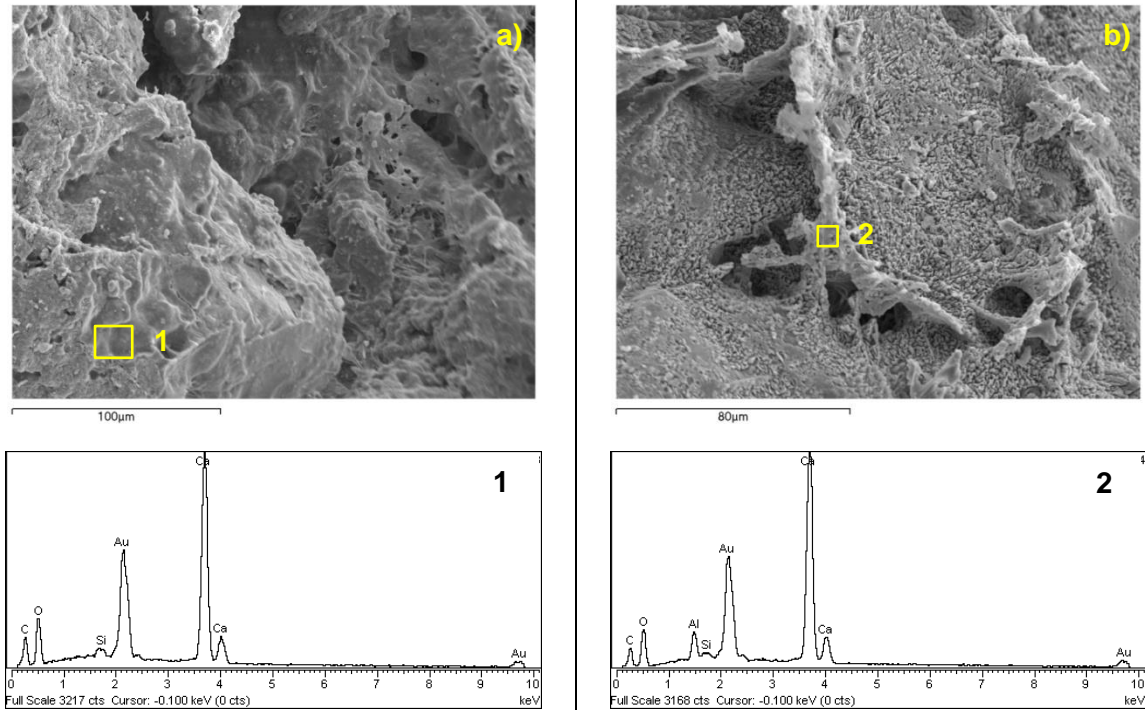


Figura 60 – Imagens de MEV [a) e b)] e microanálise elemental (EDS) [1 e 2] da amostra CDB2; 1 – Feldspato alcalino recoberto com gel amorfo rico em cálcio; 2 – Zona de interface entre ligante e agregado (removido) com provável ocorrência de produto de reacção pozolânicas

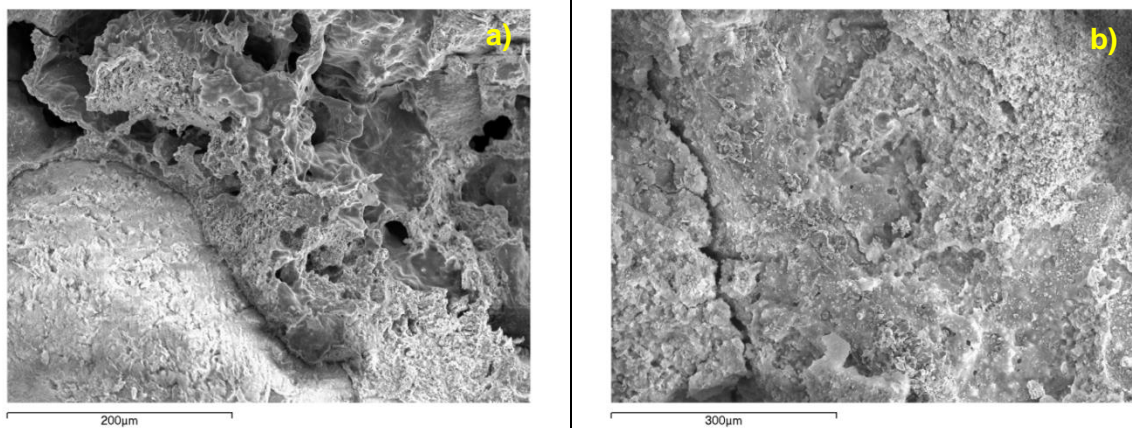


Figura 61 – Imagens de MEV da amostra CDB2; a) Pormenor da porosidade e ocorrência de gel amorfo rico em cálcio em torno de agregado; b) Microfissura e gel amorfo com evidência de cristalização de carbonatos em estágio inicial

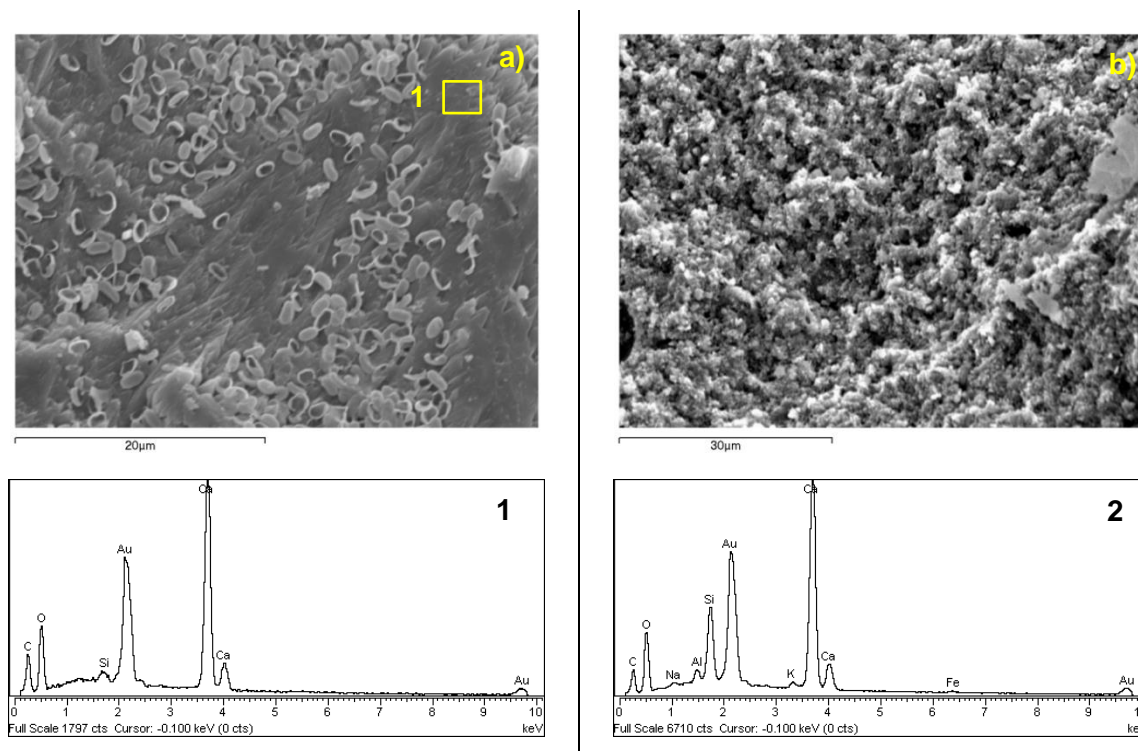


Figura 62 – Imagens de MEV [a) e b)] e microanálise elementar (EDS) [1 e 2] da amostra CDB2; a) Vestígios de colonização biológica; b) Aspecto geral do ligante; 1 – Carbonatos de cálcio; 2 – Espectro EDS de b), onde ocorre ligante rico em cálcio com possíveis impurezas associadas à origem

Relativamente à amostra CDB2, foram igualmente identificados compostos de neoformação, nomeadamente aluminossilicatos de cálcio em zonas de interface agregado/ligante, mas também revestindo poros, indicando recristalizações por acção de precipitação. Observa-se a estrutura porosa de aspecto rendilhado (cf. figura 61), recoberta por gel amorfo rico em cálcio, assim como agregados com a mesma ocorrência. Em alguns casos foi possível detectar zonas de interface agregado/ligante com formação de compostos de carácter hidráulico, do tipo aluminatos de cálcio, provavelmente associados à utilização de agregados siliciosos alterados na constituição da argamassa.

Quanto ao ligante, observa-se a constituição predominante por carbonatos de cálcio, contendo impurezas. Esta amostra exibiu a presença de colonizações biológicas.

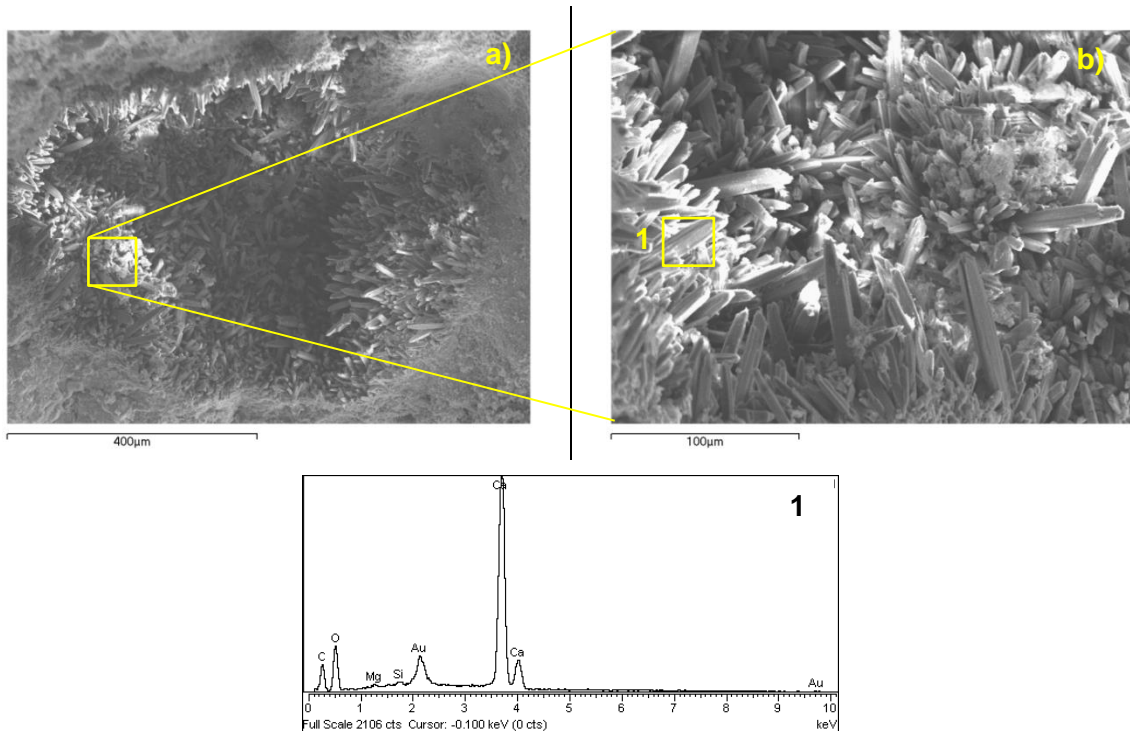


Figura 63 – Imagens de MEV [a) e b)] e microanálise elementar (EDS) [1] da amostra ADJ1; a) Preenchimento de poro com cristais bastonados; b) Pormenor de a); 1 – Carbonatos de cálcio

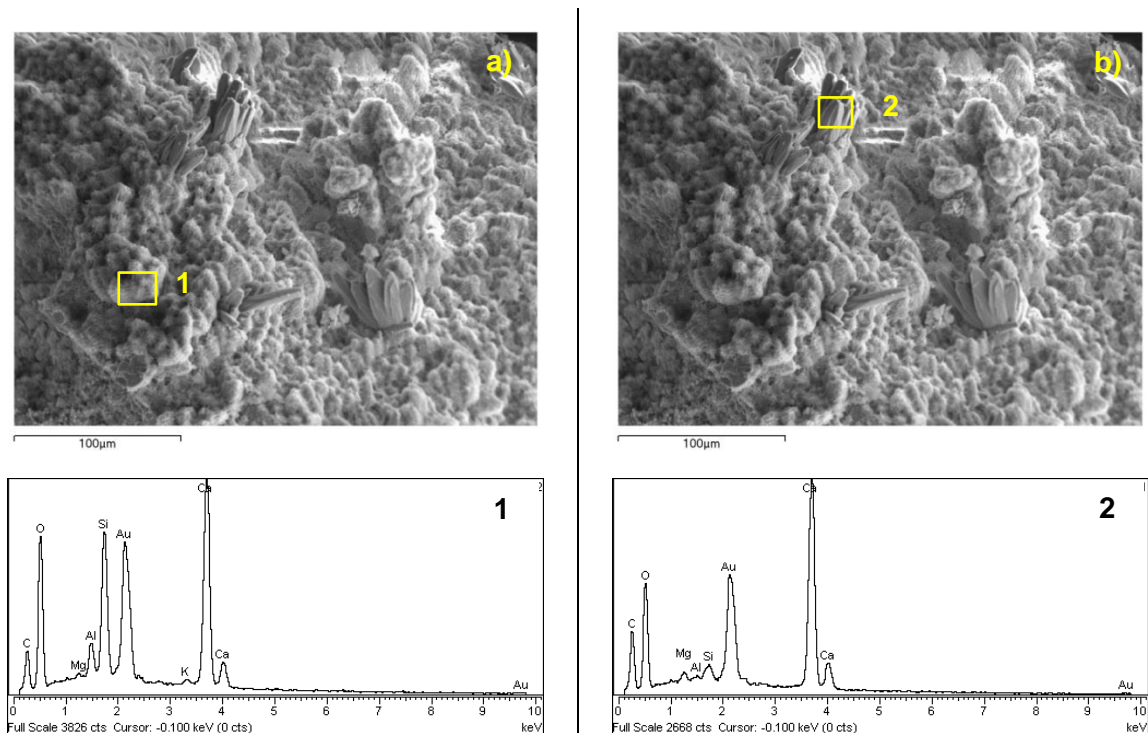


Figura 64 – Imagens de MEV [a) e b)] e microanálise elementar (EDS) [1 e 2] da amostra ADJ1; a) microestrutura de zona de interface de agregado (removido) onde se formou silicato de cálcio; b) Pormenor de a); 1 – Silicatos de cálcio; 2 – Carbonatos (zona de reacção entre carbonatos e silicatos)

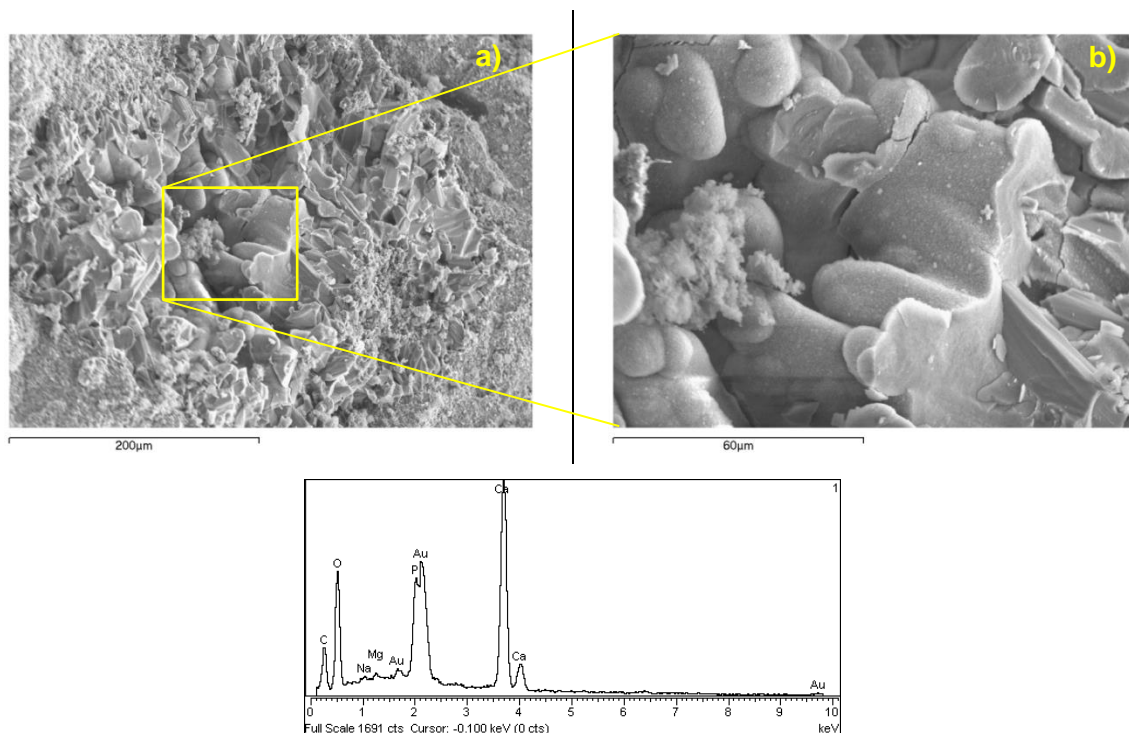


Figura 65 – Imagens de MEV e microanálise elemental (EDS) da amostra ADJ1; a) e b) Fosfato de cálcio (associado a ocorrência de osso)

A amostra ADJ1 evidencia fenômenos de dissolução/recristalização em vazios com compostos de neoformação constituídos por carbonatos de cálcio (cf. figura 63), com cristalizações nos bordos mas sem colmatação. Foram pontualmente detectados outros compostos de neoformação, nomeadamente silicatos de cálcio cobrindo agregados, sugerindo reacções pozolânicas entre a cal e os agregados, eventualmente associados à utilização de agregados siliciosos alterados na constituição da argamassa.

Observou-se a ocorrência de fosfatos de cálcio, provavelmente relacionados com ocorrência de agregados biogénicos incorporados na argamassa, neste caso osso de vertebrado.

Apesar da rápida absorção capilar registada, a deformabilidade reduzida desta argamassa parece estar associada à ocorrência de compostos de neoformação que lhe conferem maior resistência. Desta forma é admissível que esta argamassa não apresente elevado grau de degradação.

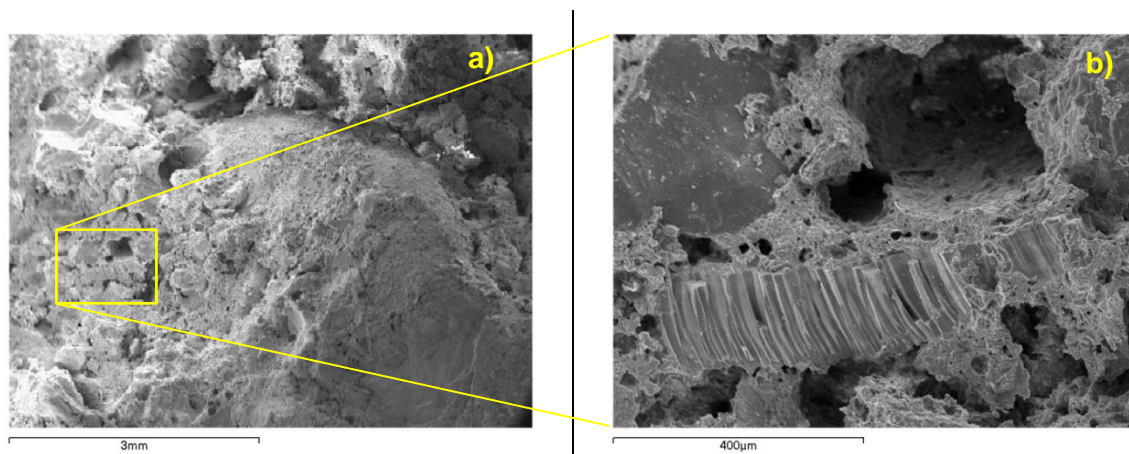


Figura 66 – Imagens de MEV da amostra ADJ2; a) Aspecto geral do ligante sobre agregado silicioso; b) Pormenor de uma concha

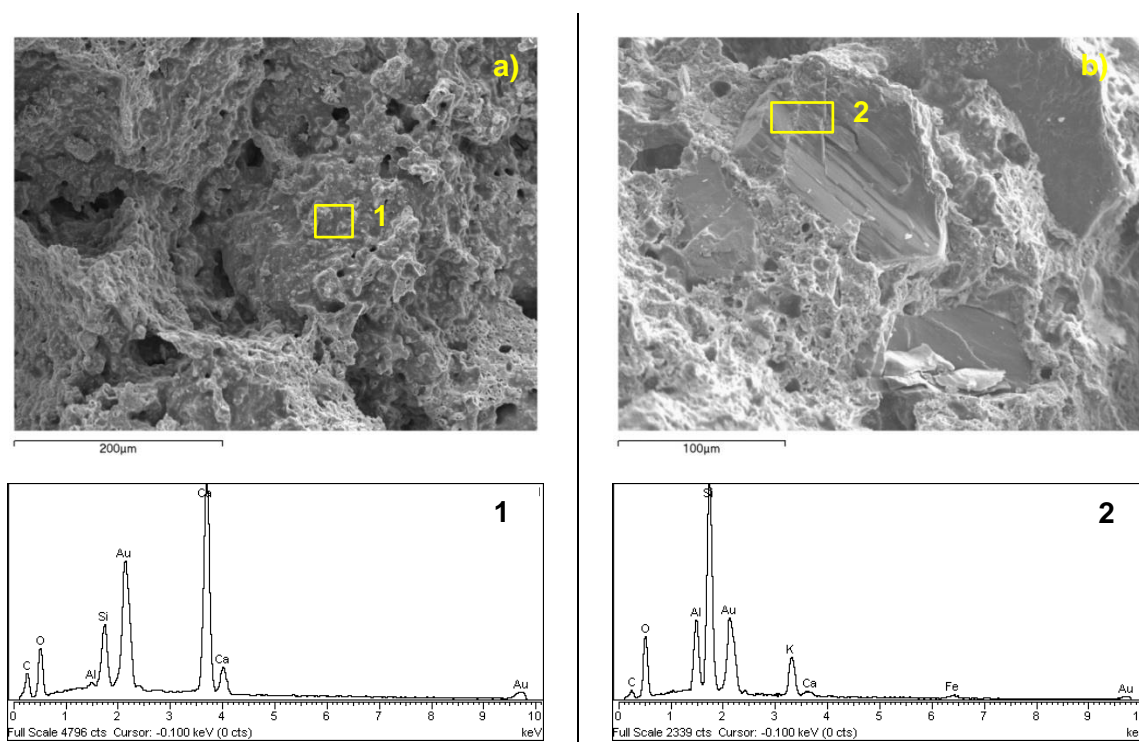


Figura 67 – Imagens de MEV [a) e b)] e microanálise elemental (EDS) [1 e 2] da amostra ADJ2; a) Aspecto geral do ligante cobrindo agregados; b) Vários agregados; 1 – Gel amorfo rico em cálcio; 2 – Feldspato alcalino

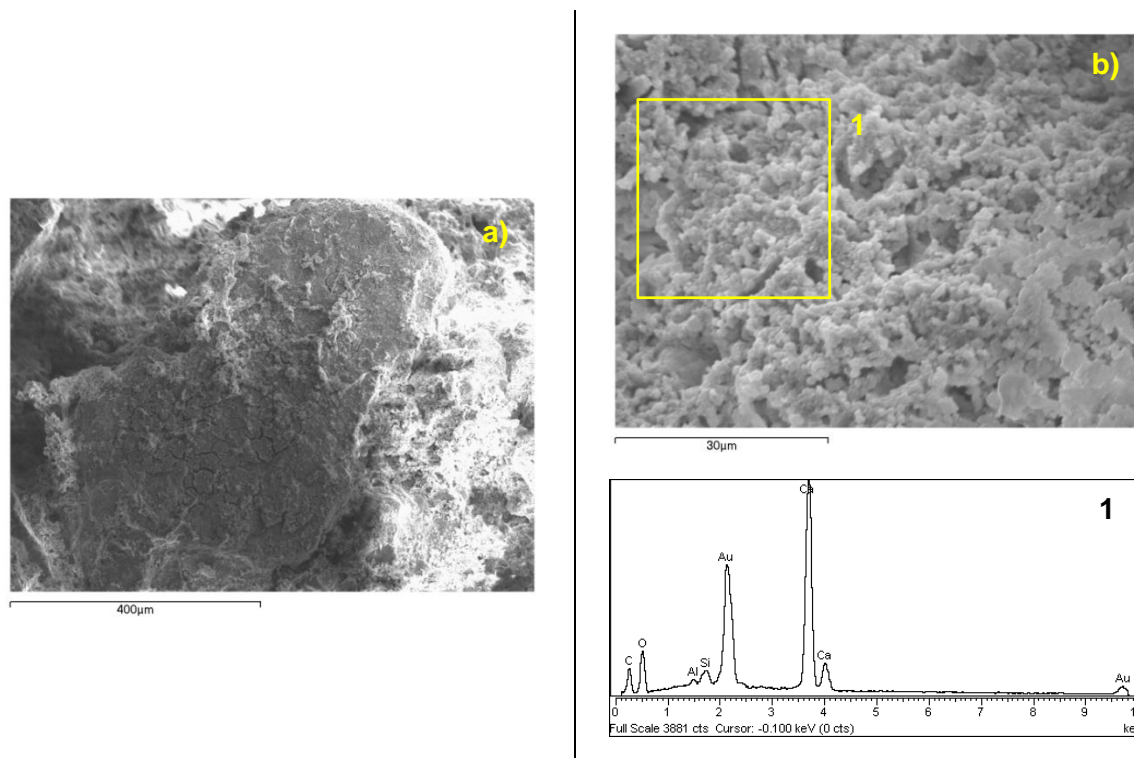


Figura 68 – Imagens de MEV [a) e b)] e microanálise elementar (EDS) [1] da amostra ADJ2; a) Agregado silicioso com cobertura de gel amorfo apresentando fendas de retracção; b) Aspecto da microestrutura do ligante; 1 – Carbonatos de cálcio

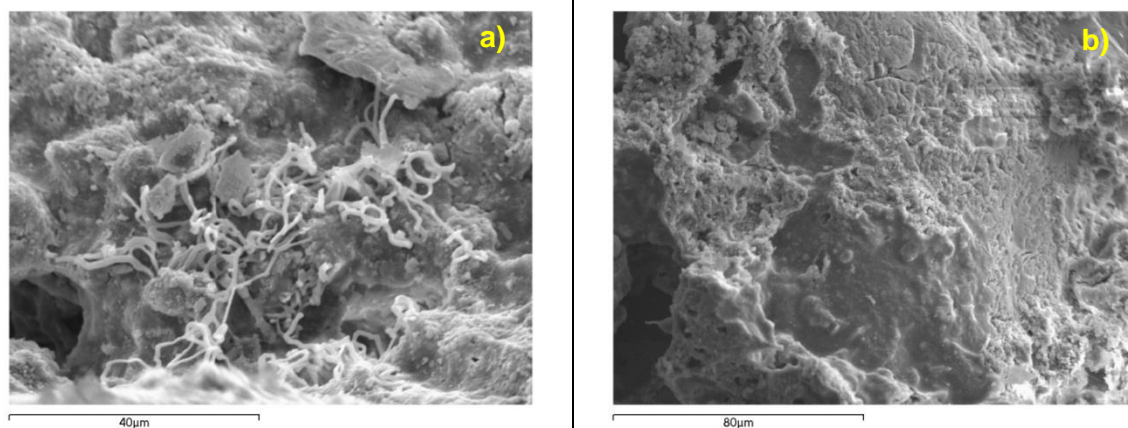


Figura 69 – Imagens de MEV da amostra ADJ2; a) Vestígios de colonização biológica; b) Quartzo apresentando indícios de corrosão por reacção com gel amorfo

No que respeita à amostra ADJ2, foram igualmente identificados compostos de neoformação, nomeadamente silicatos de cálcio e geles ricos em cálcio cobrindo agregados, com retracção associada. Na figura 69 b) é possível identificar indícios de corrosão no agregado silicioso, em resultado da reacção com o gel amorfo rico em cálcio. Não foram observados compostos de neoformação preenchendo poros, tal como na amostra ADJ1.

Quanto ao ligante, pode afirmar-se que é constituído por carbonatos de cálcio, contendo no entanto impurezas, o que leva a crer que a cal não teria sido proveniente de calcários muito puros. Esta amostra mostrou a presença de colonizações biológicas.

7. Composição simplificada das argamassas

Na tabela 15 apresenta-se a composição simplificada das argamassas estudadas, calculada com base no método proposto por Jedrzejewska, 1960.

Este método aplicado a argamassas de cal antigas considera três tipos de constituintes: “areia” (correspondente ao resíduo insolúvel do ataque ácido), “carbonatos” e “fracção solúvel” em ácido (compostos solúveis em ácido sem formação de dióxido de carbono).

O método referido foi adaptado tendo em conta a presença de agregados carbonatados nas amostras estudadas. Para este efeito foram recalculadas para percentagem mássica, as frequências relativas obtidas por análise petrográfica modal dos agregados carbonatados (litoclastos calcários e conchas carbonatadas). Excluíram-se do cálculo os agregados areníticos e calcareníticos, uma vez que a sua fracção detrítica (essencialmente siliciosa) não foi contabilizada, embora a sua matriz fosse predominantemente carbonatada.

A percentagem mássica foi obtida de acordo com o valor de densidade estimada para agregados, apresentado na tabela 5.

O teor em agregados siliciosos equivale ao teor em resíduo insolúvel determinado por ataque com ácido nítrico, efectuado sobre a amostra moída. A opção por este e não pelo resíduo insolúvel obtido por ataque com ácido clorídrico deve-se à ocorrência de menor solubilização da sílica em ácido nítrico.

O teor em ligante calcítico corresponde ao resultado da subtracção do teor em agregados carbonatados, calculado por análise petrográfica modal e convertidos em percentagem mássica, do total de carbonatos obtido pela técnica analítica térmica.

A fracção solúvel corresponde, por fim, ao valor remanescente calculado para 100% do resultante do somatório aplicado ao resíduo insolúvel e ao teor total de carbonatos, como expressa a equação (21).

$$\text{Fracção solúvel (\%)} = 100 - \sum [RI + T(\text{CaCO}_3)] \quad (21)$$

Na qual:

$T(CaCO_3)$ = Teor total em carbonatos calculado por análise térmica;

RI = Resíduo insolúvel calculado por ataque com HNO_3

Na amostra ADJ1 foi suprimida a contabilização de litoclastos calcários e consequentemente recalculada a frequência de todos os outros constituintes, porquanto o valor obtido potenciava uma sobrevalorização de agregados daquela natureza face aos restantes. A elevada frequência registada em litoclastos calcários ficou a dever-se à presença de um grande agregado de natureza calcária. Tal como já foi referido anteriormente, este ocupava uma grande área na lâmina delgada, reduzindo assim a representatividade amostral.

Tabela 15 – Composição simplificada das argamassas (% mássica)

Amostras	Agregados siliciosos	Agregados carbonatados	Ligante calcítico	Total de carbonatos	Fracção solúvel
AE1	39	20	36	56	5
AE2	41	12	44	57	2
CDB1	42	23	31	53	5
CDB2	41	32	22	54	4
ADJ1	69	7	17	24	7
ADJ2	53	24	19	43	4
SJP1	50	2	44	45	5
SJP2	43	42	12	53	4
PSM1	52	6	38	44	4
PSM2	58	7	30	37	6
RNA1	61	5	29	34	5

A composição simplificada demonstra o enriquecimento em agregados siliciosos em comparação com os agregados carbonatados, que possuem uma ocorrência variável. As amostras ADJ1 e RNA1 possuem os teores mais elevados em agregados siliciosos, enquanto a amostra SJP1 apresenta o teor mais reduzido em agregados carbonatados. A amostra SJP2, por seu lado, apresenta o teor mais elevado em agregados carbonatados, corroborado pela análise petrográfica modal.

O teor em ligante é igualmente variável. A amostra SJP2 apresenta o valor mais reduzido (um dos mais reduzidos na quantificação petrográfica modal), sendo a proporção entre os dois tipos de agregados semelhante nesta amostra.

Os teores obtidos para a fracção solúvel, embora no geral reduzidos mas semelhantes entre si, são concordantes com a presença de sais, compostos provenientes de

reações de degradação e/ou de compostos com características hidráulicas, resultantes de reacções pozolânicas. A amostra ADJ1 apresenta o teor mais elevado.

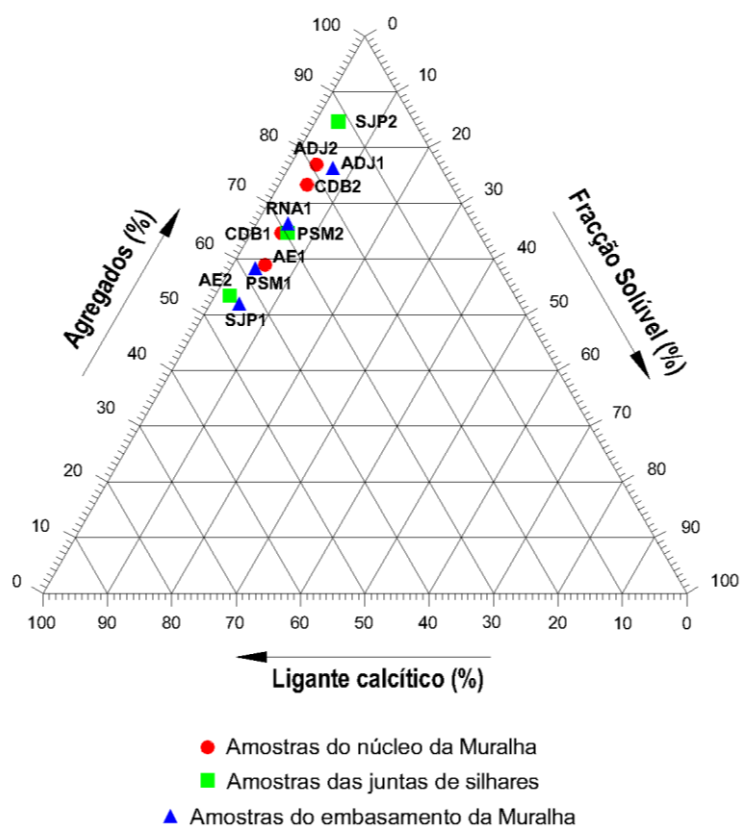


Figura 70 – Diagrama triangular representando a relação entre as proporções de agregados, fracção solúvel e ligante calcítico, por contexto construtivo, procedentes da composição simplificada

8. Traços das argamassas

O resultado da composição simplificada permite reconstituir as proporções originais utilizadas no fabrico das argamassas, em termos de agregados carbonatados e siliciosos.

Nas argamassas antigas, conhecidas as suas composições, é possível calcular o teor de cal hidratada a partir do teor em ligante calcítico. Sabendo que se trata de cais aéreas, de composição calcítica, pode converter-se o valor de calcite em portlandite, obtendo-se dessa forma o teor original em cal hidratada, antes do processo de carbonatação ter ocorrido.

O cálculo para obtenção da cal hidratada apoia-se na equação (22). Os resultados das relações ponderais, ou traço das argamassas, apresentam-se na tabela 16.

$$\% (Ca(OH)_2) = \frac{\% LC \times MM_{Ca(OH)_2}}{MM_{CaCO_3}}$$

(22)

Na qual:

$\% LC$ = teor percentual de ligante calcítico;

MM_{CaCO_3} = massa molar da calcite;

$MM_{Ca(OH)_2}$ = massa molar da portlandite

Tabela 16 – Traço das argamassas (relações ponderais)

Amostras	Agregados siliciosos	Agregados carbonatados	Cal hidratada
AE1	1,5	0,7	1,0
AE2	1,2	0,4	1,0
CDB1	1,8	1,0	1,0
CDB2	2,5	2,0	1,0
ADJ1	5,6	0,6	1,0
ADJ2	3,9	1,8	1,0
SJP1	1,6	0,1	1,0
SJP2	5,0	4,9	1,0
PSM1	1,8	0,2	1,0
PSM2	2,6	0,3	1,0
RNA1	2,9	0,2	1,0

CAPÍTULO V – APRECIÇÃO GLOBAL DOS RESULTADOS

Considerando as caracterizações granulométrica, mineralógica, térmica, química, petrográfica, física, mecânica e microestrutural efectuadas, podem retirar-se várias conclusões que em seguida se enunciam.

Os agregados são heterogéneos e de natureza diversa, com composição maioritariamente siliciosa e monomineralica. Os agregados carbonatados, de que são exemplo as conchas de moluscos bivalves e os litoclastos carbonatados (dos quais também se incluem os grãos calcareníticos), apresentam-se como os constituintes da fracção de agregados mais representados logo após os agregados de natureza siliciosa. Estes englobam maioritariamente grãos de quartzo, seguidos por feldspatos e, amiúde, por fragmentos cerâmicos e litoclastos basálticos.

O grau de rolamento dos agregados é variável no intervalo de sub-anguloso a rolado. Os agregados distribuem-se de uma forma heterogénea do ponto de vista dimensional, traduzindo uma calibragem deficiente. A classe granulométrica predominante em praticamente todas as amostras corresponde à fracção entre 1,25 e 0,63 mm. Apenas as amostras ADJ1 e ADJ2 (Arco de Jesus) e a amostra SJP2, apresentam classes predominantemente mais grosseiras, superiores a 5 mm. A amostra PSM1, pelo contrário, apresenta uma predominância de agregados menos grosseiros, possuindo um enriquecimento na fracção entre 0,315 e 0,16 mm.

Ocorrem em reduzidas proporções, ou vestigialmente, minerais micáceos e outros minerais do grupo das argilas. Quanto ao grupo das argilas destaca-se a ocorrência em duas amostras (AE1 e ADJ1) a presença de montmorilonite, argila expansiva. Outras ocorrências reduzidas ou vestigiais perfazem o conjunto de compostos identificados e deverão estar associadas a outros constituintes, como é o caso da aragonite – provavelmente associada à composição das conchas carbonatadas – e piroxenas – associadas a litoclastos de origem vulcânica. A ocorrência de vaterite na amostra RNA1 deverá estar relacionada com ciclos de dissolução-cristalização. Embora a sua ocorrência seja reduzida, é na fracção fina que ocorre maioritariamente, o que sugere que a sua cristalização esteja dependente da dissolução dos carbonatos do ligante, com consequente precipitação nos poros. Facto que não será de estranhar, visto que a amostra é proveniente de uma estrutura que estava afectada pela presença de humidade.

Com excepção das argamassas CDB3 e CDB4, as caracterizações mineralógica, térmica e química comprovam que a cal utilizada no fabrico de todas as argamassas, foi do tipo aérea, de origem calcítica, tal como é confirmado pela ausência de ligantes hidráulicos e pela inexistência de carbonatos magnesianos.

As amostras CDB3 e CDB4 não revelaram a presença de compostos com características hidráulicas. Trata-se de argamassas muito friáveis e de compacidade aparentemente reduzida, cujo ligante não é carbonatado. A caracterização mineralógica revelou uma elevada proporção de constituintes quartzosos e proporções mais reduzidas de carbonatos e de filossilicatos e, eventualmente, de óxidos de ferro. Aparentemente deverão ser argamassas de terra com agregados siliciosos. Pelas características mineralógicas apresentadas e pela diferença tipológica em relação às restantes argamassas, tomou-se a decisão de não se aplicar a restante metodologia de caracterização, uma vez que o objectivo face às dúvidas levantadas foi atingido.

A presença de impurezas no ligante das amostras caracterizadas microestruturalmente (silicatos com maior ou menor quantidade de alumínio) indiciam que a fonte calcária teria uma reduzida componente detrítica, insuficiente para produzir cais hidráulicas.

As amostras CDB1 e CDB2 apresentam os maiores teores em álcalis e sulfatos, possuindo a primeira o teor mais elevado em iões cloretos. Factores exógenos devem estar na origem destes teores. A presença de uma estrutura moderna construída em betão sobre a muralha deverá ter potenciado estas ocorrências. Quanto às restantes amostras, os teores combinados destes compostos são semelhantes. Salienta-se ainda a ocorrência de teores elevados em álcalis nas amostras PSM2 e RNA1 que possivelmente estarão associados a um maior grau de alteração dos minerais silicatados que constituem os agregados, em particular os feldspatos.

No geral a presença de cloretos e sulfatos é compatível com o emprego de agregados (areias) de origem marinha ou de ambientes de transição cuja salinidade é intermédia.

Os teores de sílica solúvel obtidos, ainda que reduzidos, são consentâneos com o desenvolvimento de reacções pozolânicas entre os agregados e a cal, com formação de compostos de carácter hidráulico. Em argamassas de cal aérea não são expectáveis teores de sílica solúvel muito elevados. A presença de agregados siliciosos alterados, com orlas de reacção e formação de substâncias neoformadas em seu torno e a presença de outros agregados com potencial de reactividade, como são os casos dos agregados cerâmicos e dos litoclastos basálticos presentes numa grande parte das amostras, favorecem esta hipótese. A ocorrência de geles amorfos, silicatos e aluminatos de cálcio nas zonas de interface agregado/ligante nas amostras AE1, CDB2, ADJ1 e ADJ2 testemunham a ocorrência destas reacções.

No que respeita ao comportamento à água e ao comportamento mecânico, a amostra AE1, apesar de apresentar um coeficiente de capilaridade comparável com argamassas antigas em bom estado de conservação, possui valores de módulo de elasticidade e de resistência mecânica que indiciam fraca coesão. Os parâmetros mecânicos analisados poderão estar associados à microfissuração interna. A amostra SJP1 apresenta um módulo de elasticidade elevado, que indicia boa coesão. Porém apresenta uma absorção máxima elevada, o que leva a crer que deverá ser uma argamassa com uma considerável porosidade aberta, preenchida por compostos de neoformação que incrementam a sua resistência mecânica. Desta forma, ambas as amostras podem ser consideradas em moderado a bom estado de conservação. A amostra CDB2 aparenta semelhanças no comportamento físico e mecânico com a amostra AE1. A presença significativa de iões salinos não permite concluir que esta amostra se apresente em mau estado de conservação. Seria necessário investigar se estes causam degradação química a nível microestrutural. A elevada absorção de água na amostra ADJ2 às 24 horas, associada aos baixos valores de resistência mecânica, indiciam um mau estado de conservação desta argamassa.

A análise microestrutural da amostra ADJ1 confirmou a existência de compostos de neoformação, corroborando a análise química no que concerne aos teores de sílica solúvel. Apesar de possuir agregados dimensionalmente mais grosseiros, facto que é compatível com a elevada velocidade de absorção capilar – agregados mais

grosseiros produzem estruturas porosas mais desenvolvidas –, e teor em ligante relativamente reduzido, o valor de resistência à compressão relativamente elevado sugere que a amostra apresenta uma deformabilidade reduzida, devendo este comportamento estar associado à ocorrência dos compostos de neoformação, quer em interfaces ligante/agregado, quer através de compostos cristalinos de formação tardia que revestem os poros. Desta forma admite-se que a argamassa possua um reduzido grau de degradação.

A caracterização microestrutural não revelou fenómenos de degradação química associada à presença dos sais solúveis nas argamassas analisadas. Geralmente esta degradação traduz-se pela cristalização dos sais em poros originando roturas e microfissuras. Por este motivo as microfissuras observadas provavelmente estarão relacionadas com retracções durante os processos de consolidação ou de carbonatação, ou relacionadas com cargas induzidas.

Não é possível uma análise rigorosa do estado de conservação ou grau de degradação das restantes amostras que foram objecto de caracterização física (CDB1, PSM1 e RNA1), uma vez que os ensaios de caracterização física necessitam de ser complementados e/ou validados pelos ensaios de comportamento mecânico e, sempre que possível, sustentados pela caracterização microestrutural.

Quanto à proveniência dos materiais que constituem as argamassas é possível afirmar, tendo em conta o enquadramento geológico local, que os agregados terão a sua origem nos sedimentos fluvio-estuarinos marginais. O deficiente grau de calibragem, o grau de rolamento variável e a heterogeneidade da natureza dos constituintes, revelam uma imaturidade textural compatível com aquele tipo de sedimentos. Aliada à frequente presença de bioclastos carbonatados e ainda aos teores em sais solúveis presentes relativamente baixos, a possibilidade de se tratar de sedimentos expostos a ambientes salobros, de salinidade intermédia, é bastante plausível para este tipo de ambiente sedimentar, no qual se inserem os depósitos sedimentares (aluviões) do estuário do Tejo.

Refira-se porém que as manchas de empréstimo dos agregados deverão ser distintas para as amostras do Arco de Jesus e SJP2, marcadamente diferentes do ponto de vista granulométrico (mais grosseiras) e em alguns casos diferentes até na proporção relativa de alguns agregados, não obstante a sua génese do ponto de vista sedimentar ser a mesma. O mesmo caso acontece para a amostra PSM1, cujas características granulométricas revelam agregados de dimensão mais reduzida. A presença de fragmentos cerâmicos (antropogénicos) e litoclastos basálticos, com graus de rolamento predominantemente sub-rolados, revela uma associação directa com o ambiente sedimentar, através do processo abrasivo, não se supondo que tenham sido adicionados intencionalmente na composição das argamassas.

É pouco provável que a cal tenha sido obtida dos calcários miocénicos que ocorrem na zona envolvente da muralha tardo-romana. A abundância de litologias calcárias com fracções detríticas muito consideráveis, argilosas e gresosas (calcarenitos e calcários argilosos), não é compatível com a composição química do ligante das argamassas de cal estudadas, ainda que se lhe associem impurezas, como ficou demonstrado pelos espectros EDS realizados na caracterização microestrutural. Pelo contrário, as fácies

mais cristalinas (cretácicas), das quais há registos de explorações na região de Lisboa, situam-se fora da área de implantação da muralha.

Por fim, refira-se ainda que, através da análise do traço das argamassas (relação ponderal entre constituintes), é possível estabelecer uma proposta de relação entre argamassas e momentos construtivos. A relação mais evidente é entre as argamassas do Arco Escuro, que partilham traços muito semelhantes. Deverão, portanto, partilhar o mesmo momento construtivo. O mesmo ocorre com todas as outras estruturas, apesar de ligeiras variações nos traços das argamassas, exceptuando a estrutura localizada na Rua de S. João da Praça. Os diferentes traços registados nas duas argamassas, sugerem dois momentos construtivos diferentes. Quanto à estrutura da Rua Norberto de Araújo, não existe termo de comparação para amostra RNA1, pelo que não é possível estabelecer qualquer relação.

Apresenta-se na tabela 17 uma síntese da caracterização das argamassas, com base nos resultados obtidos.

Tabela 17 – Síntese da caracterização das argamassas com base nos resultados obtidos

Amostras	Localização da estrutura	Contexto construtivo	Descrição geral (macroscópica)	Composição qualitativa dos agregados	Classe dimensional predominante	Ligante	Principais resultados comparativos das análises químicas	Traço (cal hidratada: agregados carbonatados: agregados siliciosos)	Comportamento à água ($C_{cc,5}$) [kg m ⁻² min ^{1/2}]	Coesão	Estado de conservação
AE1	Arco Escuro	Embasamento	Argamassa de cal, de cor parda esbranquiçada com zonas castanhas escuras	Quartzo> Conchas< Litoclastos areníticos e calcareníticos	0,63 a 1,25 mm	Cal aérea, calcítica	Reduzida presença de sais solúveis; RI=39%; Silica solúvel=0,4%	1 : 0,7 : 1,5	0,87	fraca	moderado a bom
AE2	Arco Escuro	Núcleo da Muralha	Argamassa de cal, esbranquiçada a parda, apresentando zonas mais escuras	Litoclastos areníticos e calcareníticos> Quartzo> Conchas	0,63 a 1,25 mm	Cal aérea, calcítica	Reduzida presença de sais solúveis; RI=41%; Silica solúvel=0,4%	1 : 0,4 : 1,2	(a)	(a)	(a)
CDB1	Casa dos Bicos	Núcleo da Muralha	Argamassa de cal de cor cinza	Quartzo> Conchas> Nódulos de cal	0,63 a 1,25 mm	Cal aérea, calcítica	Elevada presença de álcalis e sais solúveis; RI=42%; Silica solúvel=0,3%	1 : 1 : 1,8	1,18	(b)	(b)
CDB2	Casa dos Bicos	Núcleo da Muralha	Argamassa de cal, de cor clara com algumas zonas pardas acastanhadas	Quartzo> Conchas> Feldspatos	0,63 a 1,25 mm	Cal aérea, calcítica	Elevada presença de álcalis e sais solúveis; RI=41%; Silica solúvel=0,2%	1 : 2 : 2,5	2,63	fraca	moderado a bom
CDB3	Casa dos Bicos	Junta de Silhares	Argamassa com aparência de terra, vermelha acastanhada, muito friável	Quartzo> Feldspatos~ Carbonatos	(a)	Terra?	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
CDB4	Casa dos Bicos	Junta de Silhares	Argamassa com aparência de terra, castanha escura, pouco coesa, granular e arenosa	Quartzo> Feldspatos~ Carbonatos	(a)	Terra?	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
ADJ1	Arco de Jesus	Embasamento	Argamassa de cal, de cor clara com zona parda acastanhada	Quartzo>Conchas> Fragmentos cerâmicos	> 5 mm	Cal aérea, calcítica	Fracção solúvel elevada (7%). Reduzida presença de sais solúveis; RI=69%; Silica solúvel=0,5%	1 : 0,6 : 5,6	3,31	boa	moderado a bom
ADJ2	Arco de Jesus	Núcleo da Muralha	Argamassa de cal de cor parda acinzentada	Quartzo> Litoclastos calcários> Litoclastos areníticos e calcareníticos	> 5 mm	Cal aérea, calcítica	Reduzida presença de sais solúveis; RI=53%; Silica solúvel=0,3%	1 : 1,8 : 3,9	1,02	má	reduzido
SJP1	Rua S. João da Praça	Embasamento	Argamassa de cal aparentemente compacta, cor esbranquiçada com algumas zonas de tonalidade mais escura.	Quartzo>Feldspatos> Nódulos de cal	0,63 a 1,25 mm	Cal aérea, calcítica	Reduzida presença de sais solúveis; RI=50%; Silica solúvel=0,3%	1 : 0,1 : 1,6	1,74	boa (c)	moderado a bom (c)
SJP2	Rua S. João da Praça	Junta de Silhares	Argamassa de cal esbranquiçada a parda, compacta	Quartzo>Conchas> Litoclastos areníticos e calcareníticos	> 5mm	Cal aérea, calcítica	Reduzida presença de sais solúveis; RI=43%; Silica solúvel=0,3%	1 : 4,9 : 5	(a)	(a)	(a)
PSM1	Pátio da Sra. De Murça	Embasamento	Argamassa de cal de cor esbranquiçada a parda	Quartzo>Conchas> Feldspatos	0,16 a 0,315 mm	Cal aérea, calcítica	Reduzida presença de sais solúveis; RI=52%; Silica solúvel=0,4%	1 : 0,2 : 1,8	0,62	(b)	(b)
PSM2	Pátio da Sra. De Murça	Junta de Silhares	Argamassa de cal de cor parda acinzentada, por vezes com zonas mais escuras	Quartzo>Conchas> Litoclastos areníticos e calcareníticos	0,63 a 1,25 mm	Cal aérea, calcítica	Reduzida presença de sais solúveis; RI=58%; Silica solúvel=0,4%	1 : 0,3 : 2,6	(a)	(a)	(a)
RNA1	Rua Norberto de Araújo	Embasamento	Argamassa de cal, de cor parda acastanhada, com algumas zonas mais escuras, acinzentadas, pouco consistente	Quartzo> Conchas > Feldspatos	0,63 a 1,25 mm	Cal aérea, calcítica	Reduzida presença de sais solúveis; RI=61%; Silica solúvel=0,3%	1 : 0,2 : 2,9	1,91	(b)	(b)

(a) - Não determinado; (b) - Ausência de ensaios mecânicos. Difícil determinar com exactidão; (c) - Ensaio de resistência à compressão não realizado. Necessita confirmação

CAPÍTULO VI – CONSIDERAÇÕES FINAIS

1. Conclusões

A caracterização das argamassas permitiu ampliar o conhecimento sobre as técnicas construtivas aplicadas à estrutura defensiva tardo-romana e vislumbrar a relação entre a ocupação humana e a utilização dos recursos naturais utilizados na formulação das argamassas.

Do ponto de vista composicional, as argamassas estudadas, exceptuando as argamassas representadas pelas amostras CDB3 e CDB4, são constituídas por ligantes carbonatados, oriundos de cais aéreas de natureza calcítica. Os agregados são constituídos por uma importante fracção siliciosa e uma fracção secundária de origem carbonatada.

As observações morfológicas dos agregados apontam para a utilização de areias sedimentares de ambientes fluvio-estuarinos. A proximidade da estrutura defensiva com os sedimentos aluvionares do rio Tejo sugere que tenham sido utilizadas manchas de empréstimo próximas. Já a cal deverá ter origem em calcários mais puros, com fracções detríticas inferiores aos calcários miocénicos que marcam presença na área de implantação da muralha.

As amostras CDB3 e CDB4, muito diferentes das demais, no seu aspecto e na composição, podem ser consideradas argamassas de terra pelas propriedades que aparentam possuir. Por se tratar de argamassas de juntas de silhares na fachada da muralha, voltada ao rio, equacionou-se a possibilidade de serem constituídas por ligantes hidráulicos que garantissem algum tipo de impermeabilização da fachada. Não tendo sido identificados este tipo de compostos, fica em aberto a possibilidade de se tratar de argamassas com outra funcionalidade.

Apesar das diferenças cronológicas entre as amostras da muralha tardo-romana e a amostra RNA1, da estrutura de cronologia alto-imperial, não se asseveram características muito distintas do ponto de vista composicional entre elas. Esta afirmação leva a supor que as técnicas construtivas não se alteraram durante aquele intervalo de tempo. Contudo esta avaliação, com base numa só amostra, não parece ser suficiente.

Os traços das argamassas, a granulometria dos agregados e a microestrutura não permitem estabelecer uma relação unívoca entre características tipológicas e funcionais das argamassas aplicadas a cada estrutura. Por este motivo não é possível concluir, por exemplo, que todas as argamassas das fundações (embasamentos) possuam características iguais entre si, ou diferentes entre as outras, ou ainda, que todas as argamassas entre juntas de silhares são idênticas e diferentes quando comparadas com as provenientes de embasamentos ou dos núcleos das muralhas.

Nas argamassas caracterizadas do ponto de vista microestrutural foram detectadas ocorrências de reacções de carácter pozolânico entre a cal e os agregados, com formação de compostos de carácter hidráulico, do tipo silicatos de cálcio com maior ou menor proporção de alumínio. A utilização de agregados siliciosos alterados, particularmente o quartzo, feldspatos, fragmentos cerâmicos e litoclastos basálticos, poderão estar na origem desta contribuição. Extrapolando os resultados obtidos para o

teor em sílica solúvel, semelhantes entre amostras, é de supor que em todas as amostras possa ocorrer este tipo de reacções, em maior ou menor grau.

As amostras apresentam, no geral, reduzidos teores em sais solúveis. Motivo que deve estar relacionado com a utilização de agregados provenientes de ambientes salobros. Excepção feita às amostras CDB1 e CDB2 que apresentaram no geral teores mais elevados, relacionados com a presença de uma estrutura moderna de betão que esteve assente sobre a muralha e que se considera ter sido o principal agente de contaminação.

As análises microestruturais, aliadas à análise química e petrográfica não revelaram degradação química das argamassas, marcada normalmente por ocorrências de rotura microestrutural associada à cristalização dos sais. Por outro lado, os iões cloreto e sulfato não se encontram combinados sob a forma de compostos hidratados, que ocorrem geralmente a preencher os poros. Pelo contrário, nas estruturas porosas analisadas está patente a formação tardia de compostos carbonatados e de outros de características hidráulicas. Considerando estas evidências, pode concluir-se que a degradação química é reduzida.

Quanto à avaliação do estado geral de conservação e grau de degradação, as caracterizações física e mecânica assumem um papel fundamental. As análises combinadas destes dois tipos de caracterização, em conjunto com as restantes, não permitiram neste trabalho avaliar com rigor o actual estado de conservação das estruturas.

Se do ponto de vista químico foi possível avaliar o grau de degradação, do ponto de vista físico e mecânico, os resultados obtidos não foram suficientemente esclarecedores para a globalidade das amostras. O rigor da avaliação na maioria dos casos é relativamente reduzido, uma vez que seria necessário obter resultados combinados das análises físicas e mecânicas. Saliente-se que as dimensões das tomas, de uma parte significativa das amostras que foram objecto destas análises, não permitiram obter resultados rigorosos, por exemplo do ponto de vista da compacidade e rigidez. Noutros casos a quantidade de amostra era insuficiente ou inexistente. A ausência de ensaios físicos e mecânicos constrangeu, portanto, a obtenção de uma avaliação rigorosa do estado de conservação e grau de degradação das amostras, produzindo na maior parte dos casos uma lacuna na caracterização global das argamassas.

2. Desenvolvimentos futuros

As intervenções no âmbito do Projecto Integrado de Estudo e Valorização da “Cerca Velha” de Lisboa, promovido pela Câmara Municipal de Lisboa, permitiram o desenvolvimento de diversas actividades de investigação em vários domínios e de elevado interesse para o contínuo conhecimento da realidade histórico-arquitectónica daquela estrutura defensiva. Este trabalho não teria sido possível realizar na ausência de uma estreita cooperação entre as várias instituições envolvidas, cujos objectivos se afiguravam comuns.

Os resultados obtidos permitiram uma primeira abordagem a uma muito completa caracterização das argamassas da muralha tardo-romana de *Olisipo*, assente numa adequada metodologia, não se esgotando nas amostras estudadas, nem na época construtiva.

Apesar da maior parte da estrutura tardo-romana se encontrar parcialmente enterrada ou inacessível, o conhecimento aprofundado dos materiais que a compõem, havendo manifesta oportunidade e possibilidade, impõem a prossecução dos trabalhos de caracterização de argamassas devido ao elevado valor patrimonial que esta estrutura possui.

Impõe-se ainda referir a necessidade de aprofundar os estudos sobre o estado de conservação e grau de degradação da estrutura. Estudos que estão na dependência da quantidade de amostra disponível e/ou a recolher, sua dimensão e relação estratigráfica com as amostras estudadas, de modo a esclarecer ou a complementar o conhecimento obtido no decurso deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACI, 1998, "State-of-the-art report on alkali-aggregate reactivity", Reported by ACI Committee 221, American Concrete Institute, Michigan, 31 p.
- Adam, J. P., 1989, "La construction romaine, matériaux et techniques". 2 ed., Grand Manual Picard, Paris.
- Almeida, I., 1994, "Lisboa antes do Homem. Catálogo da Exposição *Lisboa Subterrânea*". Museu Nacional de Arqueologia, Lisboa Capital Europeia da Cultura '94. Electa: Lisboa, p. 20-23.
- Almeida, F. M., 1986, "Carta Geológica do Concelho de Lisboa, na escala 1:10 000". Lisboa: Serviços Geológicos de Portugal.
- Almeida, I. M., Almeida, L., 2007, "Estudo mineralógico de argamassas antigas. Argamassas romanas de Lisboa." Revista Pedra & Cal nº 35, pp. 16 – 18
- Almeida, N.F. 2008, "Argamassas de cal aérea e cinza de casca de arroz para alvenarias antigas". Tese de Mestrado em Recuperação e Conservação do Património Construído. Universidade Técnica de Lisboa. Instituto Superior Técnico, 188 p.
- Alvarez, J., Sequeira, C., Costa, M., 2005, "Ensinaamentos a retirar do passado histórico das argamassas". 1º Congresso Nacional de Argamassas de Construção, APFAC, Lisboa
- Alvarez, J.A.S., 2007, "Alvenarias e argamassas anteriores ao Império Romano". 2º Congresso Nacional de Argamassas de Construção, APFAC, Lisboa
- ABNT, 1994, "Concreto endurecido – Determinação da velocidade de propagação de onda ultra-sônica". Rio de Janeiro: ABNT, NBR 8802/94.
- Andrade, C., Freitas, C., 2014, "Estudo geológico da região da Casa dos Bicos (Lisboa)". Centro de Geologia da Faculdade de Ciências de Lisboa.
- Antunes, M. T., Elderfield, H., Legoinha, P., Nascimento, A. & Pais, J., 1999, "A Stratigraphic framework for the Miocene from the Lower Tagus Basin (Lisbon, Setúbal Peninsula, Portugal). Depositional sequences, biostratigraphy and isotopic ages. Bol. Soc. Geol. España, Madrid, 12 (1), pp. 3 - 15.
- Antunes, M. T., Azevedo, M. T., Esteves, M., González-Delgado, J. A., Legoinha, P., Pais, J., Pimentel, N. & Sousa, L., 2000, "Cenozoic of Setúbal Peninsula. Field trip guide". 1º Congresso sobre o Cenozóico de Portugal. Monte da Caparica, 57 p.
- Appleton, J., 2003, "Reabilitação de Edifícios Antigos. Patologias e tecnologias de Intervenção". Edições Orion, 1ª Edição.
- ASTM, 2003, "Standard Guide for Petrographic Examination of Aggregates for Concrete", ASTM International C295 - 03.
- ASTM, 2010, "Standard Test Method for Examination and Analysis of Hardened Masonry Mortar," ASTM International C1324 - 10.
- ASTM, 2012, "Standard Test Method for Microscopical Determination of Parameters of the Air-Void System in Hardened Concrete", ASTM International C457 / C457M - 12.

- Bakolas, A., Biscontin, G., Moropoulou, A., Zendri, E., 1995, "Characterization of the lumps in the mortars of historic masonry", *Thermochim. Acta* 269, pp. 809 – 816.
- Bakolas, A., Biscontin, G., Moropoulou, A., Zendri, E., 1998, "Characterization of structural byzantine mortars by thermogravimetric analysis", *Thermochim. Acta* 321, pp. 151 – 160.
- Bartz, W., Filar, T., 2010, "Mineralogical characterization of rendering mortars from decorative details of a baroque building in Kozuchow (SW Poland)", *Mater. Charact.* 61, pp. 105 – 115.
- Borges F. C., 1996, "Elementos de Cristalografia". Fundação Calouste Gulbenkian, 2ª edição, 624 p.
- Botas, J.L.M., 2008, "Determinação do teor de ligante em argamassas antigas por diversas técnicas". Dissertação de mestrado em Química Aplicada ao Património Cultural, apresentada à Universidade de Lisboa, FCUL, Lisboa.
- Boynton, R. S., 1980, "Chemistry and technology of lime and limestone". 2.nd ed. New York John Wiley & Sons.
- Callebaut, K., Elsen, J., Balen, K. V., Viaene, W., 2001, "Nineteenth Century Hydraulic Restoration Mortars in the Saint Michael's Church (Leuven, Belgium)". *Cement and Concrete Comp.*, 31, pp. 397 – 403.
- Candeias, A. E., Silva, A. S., Pais, A. C., Nogueira, P. M., 2005, "Caracterização de Argamassas do Conjunto Monumental do Castelo de Viana do Alentejo". *Conservar Património, ARP nº 1*, pp. 21 - 32.
- Cardoso, D., B., 2013, "Argamassas de cais e metacaulino sujeitas a diferentes condições de cura: evolução das características e dos compostos mineralógicos formados com a idade". Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil apresentada à Universidade Nova de Lisboa, FCT.
- Carvalhinhos, M., Mota, N., 2013, "Intervenção arqueológica urbana na Rua Norberto de Araújo, 21-29 (São Miguel, Lisboa). (NA 21 - 29) Relatório final". Centro de Arqueologia de Lisboa, Câmara Municipal de Lisboa.
- Chiari G., Torracca G., Santarelli M.J., 1996, "Recommendations for systematic instrumental analysis of ancient mortars: The Italian experience". *Standards for Preservation and Rehabilitation, ASTM STP 1258*, pp. 275 - 284.
- Choffat, P., 1950, "Géologie du Cénozoïque du Portugal". *Com. Serv. Geol. Portugal, Lisboa, Supl. ao T. XXX*, 182 p.
- Coelho, A. Z. G., Torgal, F. P., Jalali, S., 2009, "A cal na construção". TecMinho. Universidade do Minho, Guimarães.
- Cóias, V., 2009, "Inspeções e ensaios na reabilitação de edifícios". IST Press, 2ª ed. Lisboa.

- Corti, C., Rampazzi, L., Bugini, R., Sansonetti, A., Biraghi, M., Castelletti, L., Nobile, I., Orsenigo, C., 2013, "Thermal analysis and archaeological chronology: The ancient mortars of the site of Baradello (Como, Italy)". *Thermochim. Acta*, 572, pp. 71 - 84.
- Cotter, J. C. B., 1956, "O Miocénico marinho de Lisboa". *Com. Serv. Geol. Portugal, Lisboa, Supl. ao T. XXXVI*, 174 p.
- Coutinho, A. S., 1988, "Fabrico e propriedades do Betão". Volume I. Lisboa: LNEC.
- Coutinho, A. S., 1997, "Fabrico e propriedades do Betão". Volumes I e II, 3.^a edição. LNEC. Lisboa.
- Coutinho, J.S., 2006, "Materiais de Construção 2. Ligantes e caldas". Departamento de engenharia civil. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Cowan, H., 1977, "The Master Builders: a history of structural and environmental design from ancient Egypt to the Ninetennth Century". John Wiley and Sons, New York.
- Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, J., 2000, "Minerais Constituintes das Rochas – uma introdução". Fundação Calouste Gulbenkian, 724 p.
- Delesse, A., 1848, "Procède mécanique pour déterminer la composition des roches", *Ann. mines*, vol. 13, pp. 379 - 388.
- Dollfus, G. F., Cotter, J. C. B. & Gomes, J. P., 1903-04, "Mollusques tertiaires du Portugal. Planches de Céphalopodes, Gastéropodes et Pélécypodes laissées par F. A. Pereira da Costa accompagnées d'une explication sommaire et d'une esquisse géologique". *Mem. Com. Serv. Geol. Portugal*, 120 p.
- Duran, A., Perez-Maqueda, L. A., Poyato, J., Perez-Rodriguez, J. L., 2010, "A thermal study approach to Roman age wall painting mortars", *J. Therm. Anal. Calorim.* 99, pp. 803 – 809.
- Duran, A., Robador, M. D., Jimenez de Haro, M. C., Ramirez-Valle, V., 2008, "Study by thermal analysis of mortars belonging to wall paintings corresponding to some historical buildings of Sevillian art", *J. Therm. Anal. Calorim.* 92, pp. 353 – 359.
- Elsen, J., 2006, "Microscopy of historic mortars – A review". *Cement and Concrete Research*, Vol. 36, pp. 1416 - 1424.
- Elsen, J., Brutsaert, A., Deckers, M., Brulet, R., 2004, "Microscopical study of ancient mortars from Tournai (Belgium)". *Mater. Charact.*, 53, pp. 289 – 294.
- Faria, P., 2004, "Argamassas de revestimento para alvenarias antigas. Contribuição para o estudo da influência dos ligantes". Tese de Doutoramento em Engenharia Civil – Reabilitação do Património Edificado, Universidade Nova de Lisboa.
- Fernandes, M. I. G., 2005, "Caracterização petrográfica, química e física de agregados graníticos em betões : Estudo de casos de obra". Dissertação de Doutoramento em Geologia apresentada à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

- Freitas, V., Torres, M.; Guimarães, A., 2008, "Humidade Ascensional". FEUP edições.
- Gonçalves, T. D., Rodrigues, J. D., 2010, "Argamassas de Revestimento para Paredes Afectadas por Cristalização de Sais Solúveis: Influência do substrato" *in* Actas do 3º Congresso Português de Argamassas de Construção, Lisboa, LNEC.
- Genestar, C., Pons, C., Mas, A., 2006, "Analytical characterisation of ancient mortars from the archaeological Roman city of Pollentia (Balearic Islands, Spain)", *Anal. Chim. Acta* 557, pp. 373 – 379.
- Groot, C., Ashall, G., Hughes, J., 2004, "Characterisation of Old Mortars with Respect to their Repair" - Final Report of RILEM TC 167 - COM.
- Hobbs, D. W., 1988, "Alkali-silica reaction in concrete". Thomas Telford Ltd. London, 183 p.
- ICOMOS, 1965, "International charter for the conservation and restoration of monuments and sites (the Venice Charter, 1964)". IInd International Congress of Architects and Technicians of Historic Monuments, Venice, 1964.
- Ingo, G. M., Fragala, I., Bultrini, G., de Caro, T., Riccucci, C., Chiozzini, G., 2004, "Thermal and microchemical investigation of Phoenician-Punic mortars used for lining cisterns at Tharros (western Sardinia, Italy)", *Thermochim. Acta* 418, pp. 53 – 60.
- Iordanidis, A., Garcia-Guinea, J., Strati, A., Gkimourtzine, A., Papoulidou A., 2011, "Thermal, mineralogical and spectroscopic study of plasters from three post-Byzantine churches from Kastoria (northern Greece)", *J. Therm. Anal. Calorim.* 103, pp. 577 – 586.
- IPQ, 2000a, "Ensaio das propriedades geométricas dos agregados. Parte 1: Análise granulométrica – Método de peneiração". Lisboa: IPQ. NP EN 933-1.
- IPQ, 2000b, "Ensaio para determinação das propriedades gerais dos agregados. Parte 3: Procedimento e terminologia para a caracterização petrográfica simplificada". Lisboa: IPQ. NP EN 932 - 3.
- IPQ, 2006, "Métodos de ensaio de cimentos. Parte 2: Análise química dos cimentos". Lisboa: IPQ. NP EN 196 - 2.
- IPQ, 2008, "Métodos de ensaio para pedra natural. Determinação das massas volúmicas real e aparente e das porosidades total e aberta". Lisboa: IPQ. NP EN 1936
- IPQ, 2011, "Cal de construção. Parte 1: Definições, especificações e critérios de conformidade". Lisboa: IPQ. NP EN 459 - 1.
- Jedrzejewska, H., 1960, "Old Mortars in Poland: A New Method of Investigation". *Studies in Conservation*, Vol. 5, nº 4, pp. 132 - 138.
- Klein, C., Hurlbut, C. S., Dana, J. D., 1993, "Manual of Mineralogy", John Wiley & Sons Inc., 21st ed, 579 p.
- Magalhães, A. C., 2002, "Patologia de rebocos antigos". *Cadernos Edifícios*, nº2, 2ª ed. LNEC. Lisboa, pp 69 - 86.

- Magalhães, A., Veiga, M. R., 2009, "Physical and mechanical characterisation of ancient mortars. Application to the evaluation of the state of conservation". *Materiales de Construcción*, vol. 59 (259), pp. 61 - 77.
- Margalha, G., Veiga, M. R., Brito, J., 2007, "Influência das areias na qualidade de argamassas de cal aérea". 2º Congresso Nacional de Argamassas de Construção. APFAC, Lisboa.
- Margalha, M.G., 2008, "Conservação e recuperação de construções em taipa". Acção de formação. Taliscas, Odemira.
- Margalha, M. G., 2011, "Argamassas". Documento de apoio às aulas de Conservação e Recuperação do Património. Évora: Universidade de Évora.
- Mertens, G., Elsen, J., Brulet, R., Brutsaert, A., Deckers, M., 2009, "Quantitative composition of ancient mortars from the Notre Dame Cathedral in Tournai (Belgium)", *Mat. Charact.*, 60, pp. 580 – 585.
- Miller, M., 1999, "Lime". U.S Geological Survey Minerals Yearbook.
- Moropoulou, A., Bakolas, A., Bisbikou, K., 1995, "Characterization of ancient, Byzantine and later historic mortars by thermal and X-ray diffraction techniques", *Thermochim. Acta* 269, pp. 779 –795.
- Moropoulou, A., Bakolas A., Bisbikou, K., 2000, "Investigation of the Technology of Historic Mortars". *J. Cult Herit*, 1, pp. 45 – 48.
- Moropoulou, A.; Polikretti, K.; Bakolas, A.; Michailidis, P., 2003, "Correlation of physicochemical and mechanical properties of historical mortars and classification by multivariate statistics". *Cement & Concrete Research* 33, pp. 891 - 898.
- Nielsen, M. J., Brockman, G. F., 1977, "The error associated with point-counting", *American Mineralogist*, Vol. 62, pp. 1238 - 1244
- Paama, L., Pitkanen, I., Ronkkomaki, H., Peramaki, P., 1998, "Thermal and infrared spectroscopic characterization of historical mortars", *Thermochim. Acta* 320, pp. 127–133.
- Pais, J., Moniz, C., Cabral, J., Cardoso, J., Legoinha, P., Machado, S., Morais, M. A., Lourenço, C., Ribeiro, M. L., Henriques, P. & Falé, P., 2006a, "Notícia Explicativa da Carta geológica 1:50.000, nº 34-D, Lisboa". Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, Lisboa, 74 p.
- Pais, J., Moniz, C., Cabral, J., Cardoso, J., Legoinha, P., Machado, S., Morais, M. A., Lourenço, C., Ribeiro, M. L., Henriques, P. & Falé, P., 2006b, "Carta Geológica de Portugal à escala 1:50.000, folha 34-D, Lisboa". Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, Lisboa.
- Pavía, S., Caro, S., 2007, "An investigation of Roman mortar technology through the petrographic analysis of archaeological material", *Constr. Building materials*, 22, pp. 1807 – 1811.

- Pettijohn, F.J., 1975, "Sedimentary Rocks", 3rd Edition, Harper and Row, New York
- Poole, A. B., 1992, "Introduction to alkali-aggregate reaction in concrete", In: Swamy, R.N. (Editor), The alkali-silica reaction in concrete, Blackie and Son Ltd., London, pp. 1 - 29.
- Rato, V., 2006, "Influência da microestrutura morfológica no comportamento de argamassas". Tese de Doutoramento em Engenharia Civil pela Universidade Nova de Lisboa. Lisboa.
- Reyes-Zamudio, V., Angeles-Chávez, C., Cervantes, J., 2011, "Clay minerals in historic buildings", J. Therm. Anal. Calorim. 104, pp. 405 – 413.
- Ribeiro, L.C., Lopes, R.P.N., 2007, "As argamassas na antiguidade Greco-Romana: usos, definições e traduções". 2º Congresso Nacional de Argamassas de Construção, APFAC, Lisboa
- Riccardi, M. P., Duminuco, P., Tomasi, C., Ferloni, P., 1998, "Thermal, microscopy and X –Ray Studies on Some Ancient Mortars". Thermochim. Acta, vol 321, pp. 207 – 214.
- RILEM TC 167-COM-CL, 2000, "Characterisation of old mortars, quantitative analysis of historical mortars using optical microscopy". Mat Struct 2000, 33, pp. 612 – 617.
- RILEM TC 167-COM-CL, 2001, "Characterisation of old mortars, assesment of mix proportions in historical mortars using quantitative optical microscopy". Mat Struct 2001, 34, pp. 387 – 388.
- Rodrigues, P. F., 2004, "Argamassas de revestimento para alvenarias antigas - contribuição para o estudo da influência dos ligantes". Dissertação de Doutoramento em Engenharia Civil apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
- Sá, C. P. M., 1988, "Microscópios electrónicos". Gazeta de Física, vol 11, pp 7 – 21.
- Salta, M.M., Braga Reis, M.O., Rodrigues, P., Pereira, E.V., Santos Silva, A., Sá da Costa, M., Fernandes, H., 1994, "Curso Técnicas de Caracterização Química e Físico-Química de Materiais", ICT, Lisboa: LNEC, 368 p.
- Sequeira, A., Frade, D., Gonçalves, P., 2007, "Cal Hidráulica - Um ligante para reabilitação", 2º Congresso Nacional de Argamassas de Construção, APFAC, Lisboa.
- Silva, A. V., 1939, "A Cerca Moura de Lisboa". Lisboa. Câmara Municipal
- Silva, A. S., 2002, "Caracterização de argamassas antigas – casos paradigmáticos". Cadernos Edifícios, nº2, 2ª ed. LNEC. Lisboa, pp. 87 - 101
- Silva, A. S., 2003, "Nova abordagem na caracterização de argamassas antigas", 3º Encore – Encontro Sobre Conservação e Reabilitação de Edifícios, LNEC, Lisboa, p. 917 - 926

- Silva, A. S., Reis, O. B., 2003, "Caracterização de argamassas antigas". Comunicação apresentada ao *Materiais 99 – 9º Encontro da Sociedade Portuguesa de Materiais*, Guimarães, 1999. 3ª ed. LNEC. Lisboa
- St. John, D. A., Poole, A. B., Sims, I., 1998, "Concrete petrography. A handbook of investigative techniques". John Wiley & Sons. Inc. NY. 474 p.
- Tébar, D. G., 1998, "Evolution de los materiales de construcción (cales, yesos y cementos) através de la história", Tallares 98: Materia y Conservación, Santiago de Compostela.
- Tiago, J., 2011, "Argamassas de cal aérea com incorporação de cinzas de casca de arroz. Estudo da influência da granulometria das cinzas". Tese de Mestrado em Engenharia Civil pelo IST. Lisboa.
- Válek, J., Veiga, M. R., 2005, "Characterisation of mechanical properties of historic mortars – Testing of irregular samples". *Advances in Architecture Series*, vol. 20, pp. 365 - 374.
- Van Balen, K., 1994, "Modelling lime mortar carbonation". London: RILEM, *Materials and Structures*, vol. 27, pp. 393 - 398.
- Van der Plas, L., Tobi, A. C., 1965, "A chart for judging the reliability of point counting results". *Am. Jour. Sci.*, 263, pp. 87 - 90.
- Veiga M.R., Aguiar J., Silva A. S., Carvalho F., 2001, "Methodologies for characterisation and repair of mortars of ancient buildings". *Proceedings of the 3rd International Seminar on Historical Constructions*, Guimarães, pp. 353 - 362.
- Veiga, M. R., Júnior, J. J. R., 2000, "Definição de um método de ensaio de absorção de água por capilaridade para amostras de argamassas irregulares e friáveis". Lisboa, LNEC, relatório 140/00 – NCCT.
- Veiga, M. R., Magalhães, A. C., 2006, "Avaliação da resistência de amostras de argamassas históricas recolhidas em obra. Metodologia e correlação de resultados". Lisboa, LNEC, relatório 259/06 – NRI.
- Veiga, M. R., Magalhães, A. C., Bokan-Bosilikov, V., 2004, "Capillarity tests on historic mortar samples extracted from site. Methodology and compared results". Comunicação apresentada ao *13th International Brick and Block Masonry*. Amesterdão. Ed. LNEC. Lisboa.
- Veiga, M. R., Tavares, M. T., Magalhães, A. C., 2007, "Restauro da fachada em marmorite de cal do Laboratório Nacional de Engenharia Civil, em Lisboa. Materiais, métodos e resultados". VII Seminário Brasileiro de Tecnologia de Argamassas (II Seminário Internacional). Recife, Brasil.
- Vitrúvio, 2006, "Tratado de Arquitectura". Tradução do latim por M. Justino Maciel, I.S.T. Press, Lisboa.

Wigum, B. J., 1995, "Alkali-aggregate reactions in concrete - properties, classification and testing of Norwegian cataclastic rocks", PhD. Thesis, University of Trondheim, The Norwegian Institute of Technology, Norway, 227 p.

Zacharopoulou, G., 1998, "The renaissance of lime based mortar technology. An appraisal of a bibliographical study". Materials for protection of European Cultural Heritage, Athens.

ANEXOS

ANEXO I – Elementos gráficos e localização das amostras

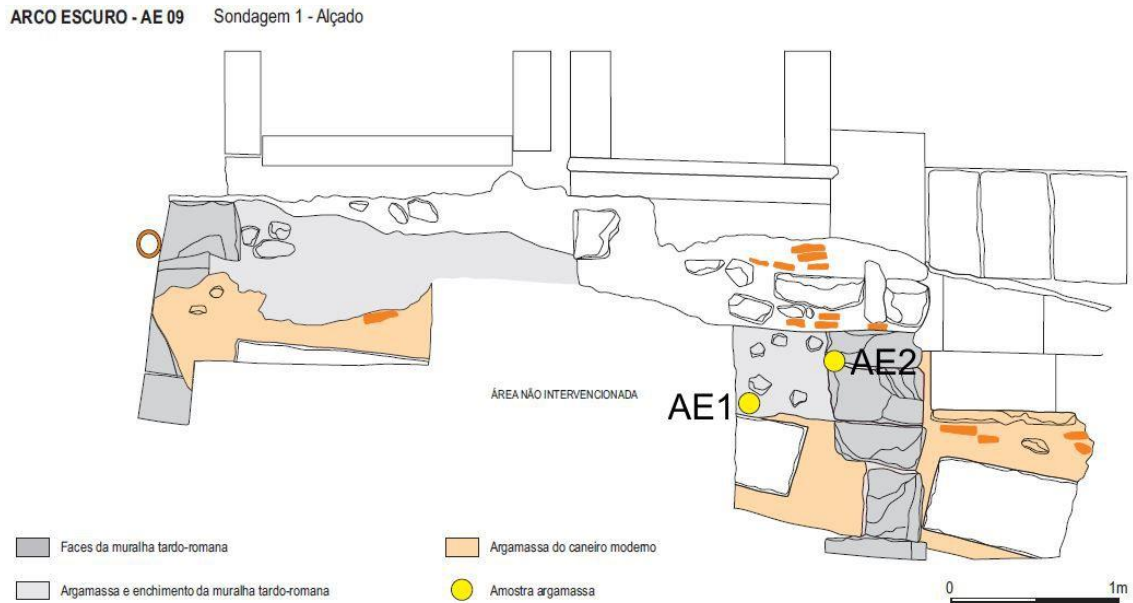


Figura I. 1 – Intervenção arqueológica no Arco Escuro. Alçado da Sondagem 1 com a localização das amostras (Desenho arqueológico da autoria de Vasco Vieira e Vasco Leitão)



Figura I. 2 – Intervenção arqueológica no Arco Escuro. Vista geral da Sondagem 1

Casa dos Bicos
Plano sond.1

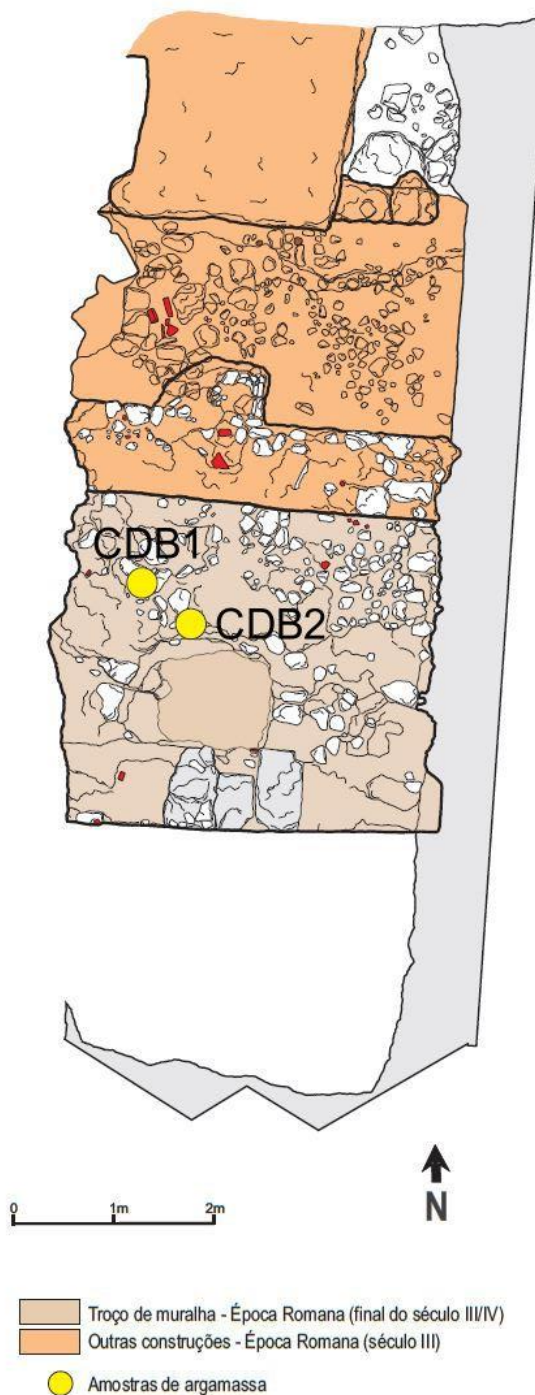


Figura I. 3 – Intervenção arqueológica na Casa dos Bicos. Plano da Sondagem 1 com a localização das amostras (Desenho arqueológico da autoria de Vasco Vieira e Victor Filipe)



Figura I. 4 – Intervenção arqueológica na Casa dos Bicos. Vista geral da Sondagem 1

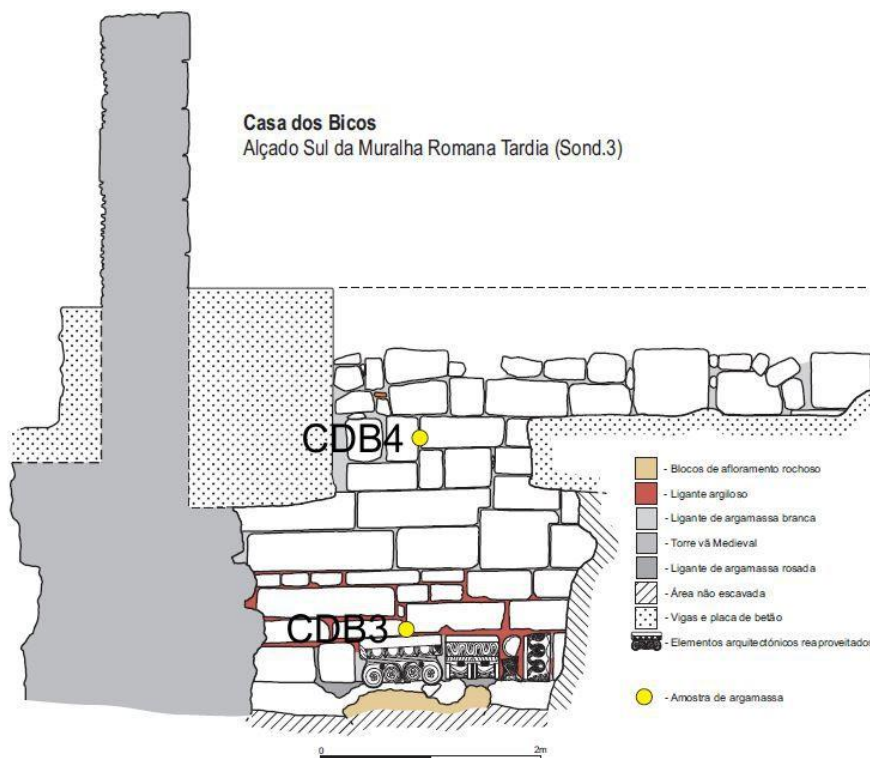


Figura I. 5 – Intervenção arqueológica na Casa dos Bicos. Alçado da Sondagem 3 com a localização das amostras (Desenho arqueológico da autoria de Vasco Vieira e Victor Filipe)



Figura I. 6 – Intervenção arqueológica na Casa dos Bicos. Vista geral do pano de muralha tardo-romana localizado na Sondagem 3 assente no substrato geológico



Figura I. 7 – Intervenção arqueológica na Casa dos Bicos. Pormenor da base da muralha, de onde foi recolhida a amostra de argamassa CDB3 no topo dos elementos arquitectónicos reaproveitados

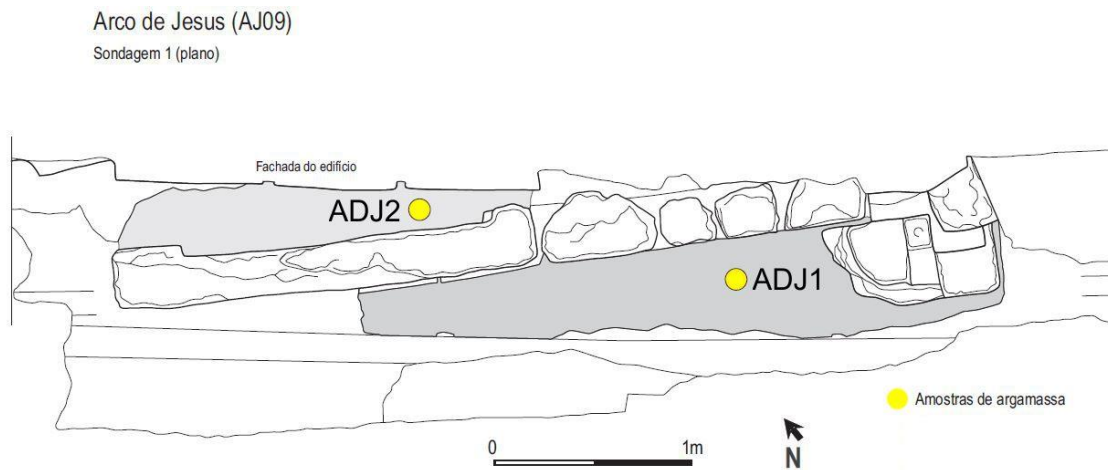


Figura I. 8 – Intervenção arqueológica no Arco de Jesus. Plano da Sondagem 1 com a localização das amostras (Desenho arqueológico da autoria de Vasco Vieira e Vasco Leitão)

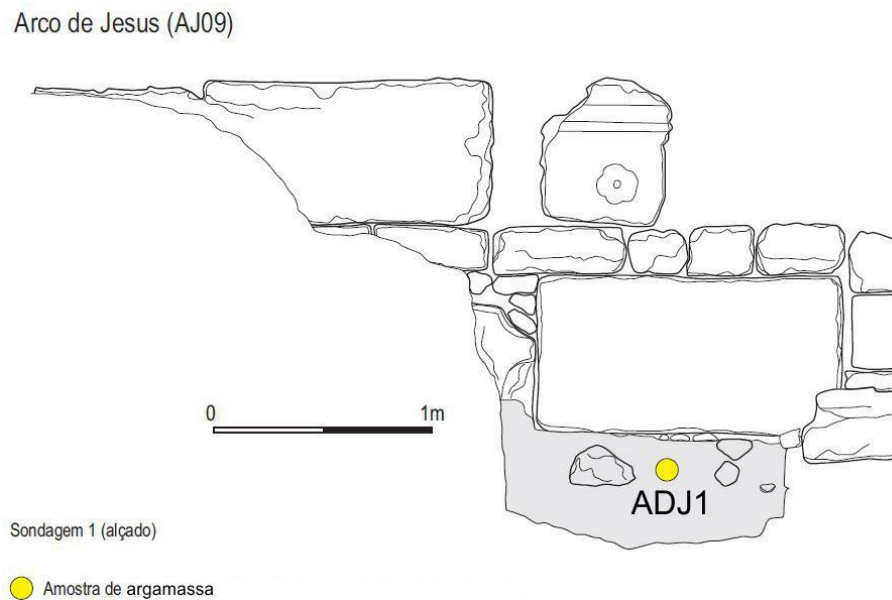


Figura I. 9 – Intervenção arqueológica no Arco de Jesus. Alçado da Sondagem 1 com a localização das amostras (Desenho arqueológico da autoria de Vasco Vieira e Vasco Leitão)



Figura I.10 – Intervenção arqueológica no Arco de Jesus. Vista geral da Sondagem 1

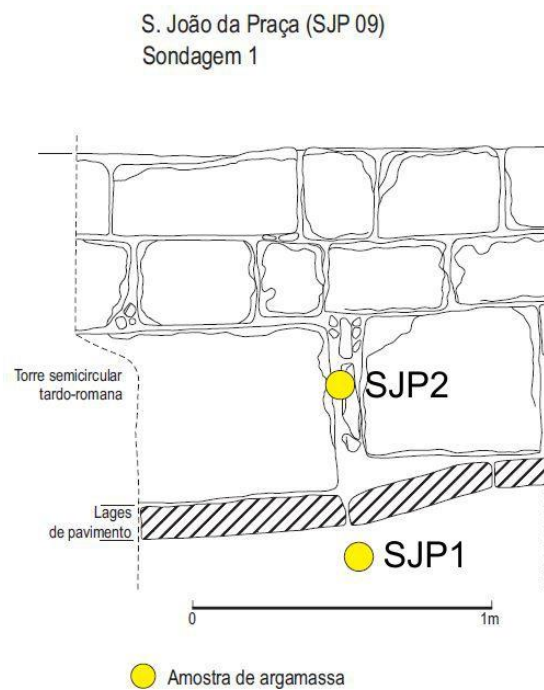


Figura I.11 – Intervenção arqueológica na Rua de S. João da Praça. Alçado da Sondagem 1 com a localização das amostras (Desenho arqueológico da autoria de Vasco Vieira e Vasco Leitão)



Figura I.12 – Intervenção arqueológica na Rua de S. João da Praça. Vista do Alçado da Sondagem 1

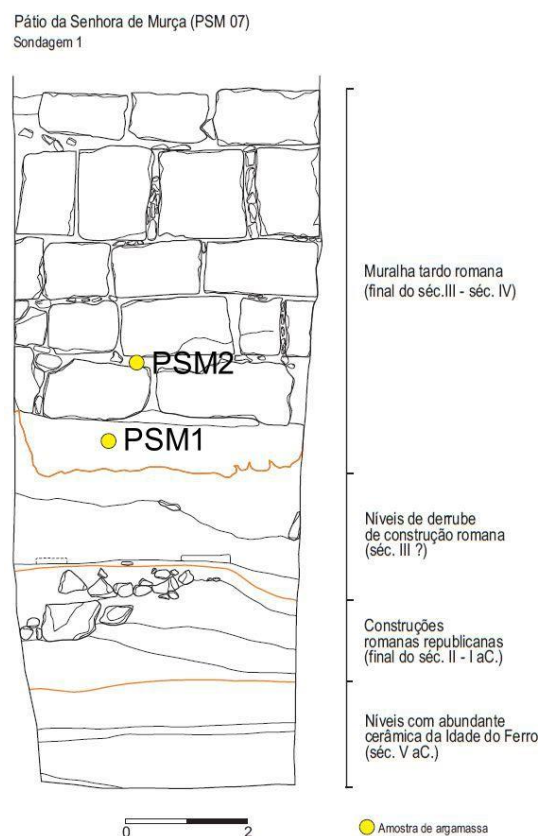


Figura I.13 – Intervenção arqueológica no Pátio da Sra. de Murça. Alçado da Sondagem 1 com a localização das amostras (Desenho arqueológico da autoria de Fernando Madeira e Vasco Leitão)

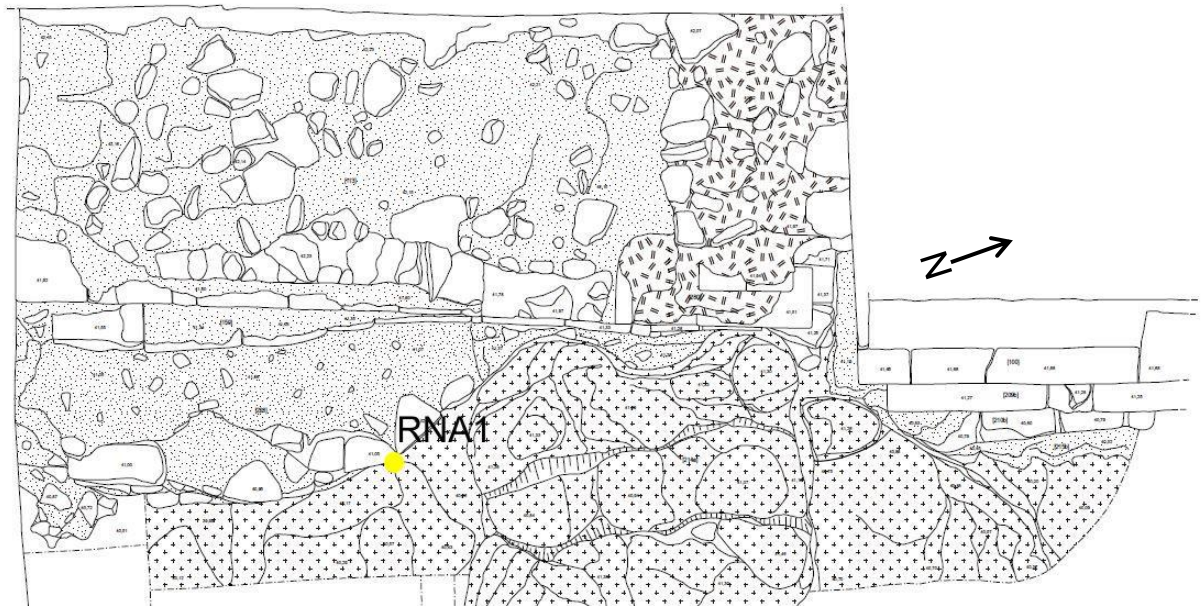


Figura I.14 – Intervenção arqueológica na Rua Norberto de Araújo. Plano final da Sondagem 1 com a localização da amostragem (Adaptado de Carvalhinhos & Mota, 2013)

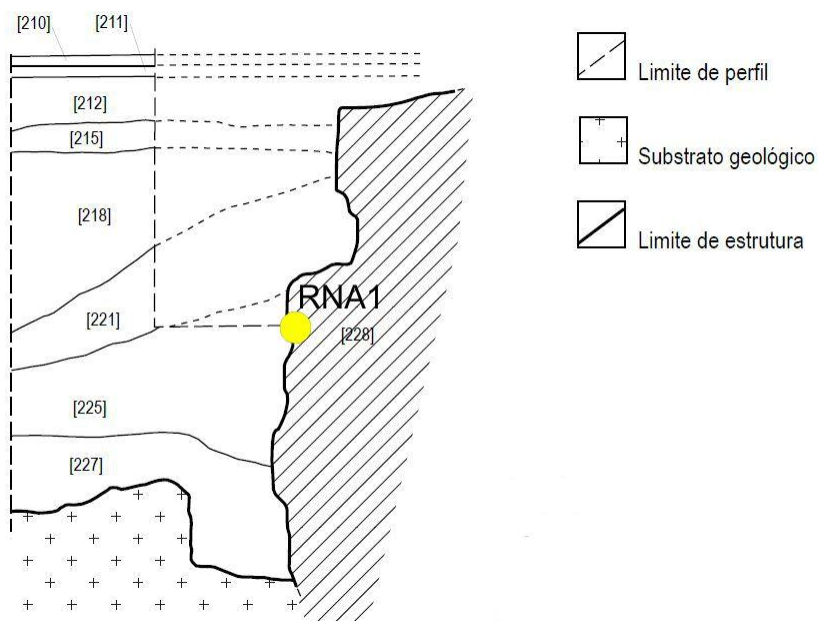


Figura I.15 – Intervenção arqueológica na Rua Norberto de Araújo. Perfil Sul da Sondagem 1 com a localização da amostragem (Adaptado de Carvalhinhos & Mota, 2013)



Figura I. 16 – Intervenção arqueológica na Rua Norberto de Araújo. Vista do interior da Sondagem 1 (Carvalhinhos & Mota, 2013). A amostra RNA1 foi recolhida na estrutura sobre a qual está colocada a régua de escala.

ANEXO II – Registo fotográfico e descrição macroscópica das amostras

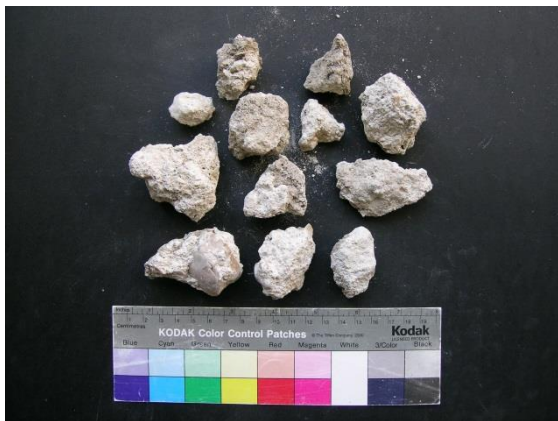


Figura II.1 - Amostra AE1 (núcleo da Muralha)

Argamassa de cal, de cor parda esbranquiçada com zonas castanhas escuras. Os agregados são essencialmente siliciosos, quártzicos, mal calibrados e com grau de rolamento variável de sub-rolado a sub-anguloso. Exibe raros fragmentos cerâmicos escuros de pequena dimensão. Apresenta alguns nódulos de cal.

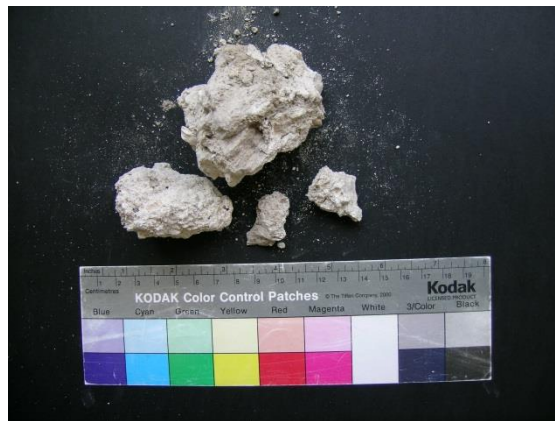


Figura II. 2 – Amostra AE2 (junta de silhares)

Argamassa de cal, esbranquiçada a parda, apresentando zonas mais escuras (eventualmente como resultado de alteração). Apresenta fragmentos conquíferos na fracção agregados e pontualmente indícios de carvão e fragmentos cerâmicos. Apresenta ainda pequenos nódulos de cal. A fracção de agregados é constituída por elementos siliciosos sub-angulosos a sub-rolados, medianamente a mal calibrados e por fragmentos carbonatados de dimensão superior a areias grosseiras.



Figura II.3 – Amostra CDB1 (núcleo da Muralha)

Argamassa de cal de cor cinza. Os agregados são maioritariamente siliciosos, ocorrendo fragmentos bioclásticos conquíferos. No geral os agregados são mal calibrados, ocorrendo por vezes agregados de dimensão > 1cm, como atesta a presença de um fragmento de calcarenito amarelo-acastanhado. Pontual e raramente ocorrem fragmentos de cerâmica de reduzidas dimensões assim como resíduos de carvão e micas brancas.

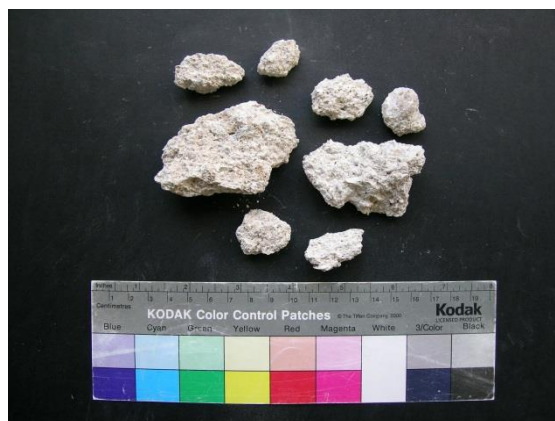


Figura II.4 – Amostra CDB2 (núcleo da Muralha)

Argamassa de cal, de cor clara com algumas zonas pardas acastanhadas. Os agregados são essencialmente siliciosos, sub-rolados a sub-angulosos, Apresenta vestígios de carvão e fragmentos cerâmicos de reduzidas dimensões.



Figura II.5 – Amostra CDB3 (junta de silhares)

Argamassa com aparência de terra, vermelha acastanhada, muito friável. Agregados em presença muito reduzida, essencialmente siliciosos, medianamente calibrados e sub-rolados. Inclui fragmentos cerâmicos de reduzida dimensão.



Figura II.6 – Amostra CDB4 (junta de silhares)

Argamassa com aparência de terra, castanha escura, pouco coesa, granular e arenosa (assemelhando-se a um sedimento). Os agregados são poligénicos e heterométricos, mal seleccionados e com grau de rolamento muito variável. Apresenta fragmentos de cerâmica e provável matéria orgânica, incluindo carvões.



Figura II.7 – Amostra ADJ1 (embasamento)

Argamassa de cal compacta, de cor parda esbranquiçada numa das faces. A outra face (provável zona de exposição da estrutura) é mais escura. Os agregados são constituídos por elementos siliciosos (quartzo e feldspatos) mal calibrados, heterométricos e maioritariamente sub-rolados. Pontualmente apresentam agregados que se destacam dimensionalmente. Apresenta ainda fragmentos de conchas, elementos cerâmicos e nódulos de cal.

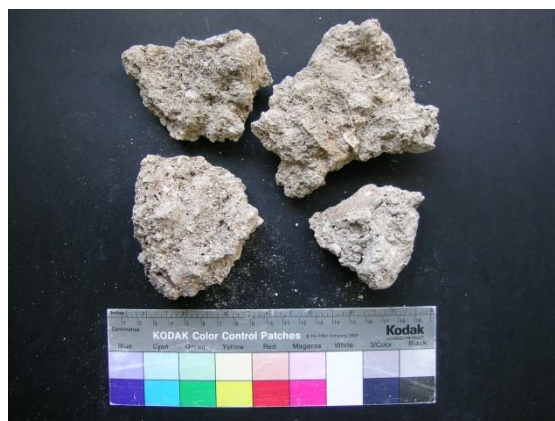


Figura II.8 – Amostra ADJ2 (núcleo da Muralha)

Argamassa de cal de cor parda acinzentada, constituída por agregados heterométricos, essencialmente siliciosos mal calibrados cuja forma é variável de sub-rolada a rolada. A última diz respeito essencialmente aos agregados de maior dimensão (> 5 mm no eixo maior). O ligante apresenta raros nódulos de cal, envolvendo porém considerável fracção de fragmentos cerâmicos heterométricos, angulosos a sub-rolados de cor avermelhada. Raras micas presentes e alguns fragmentos conquíferos atestam a diversidade de agregados presentes. Integra ainda um fragmento de osso (fauna mamalógica).

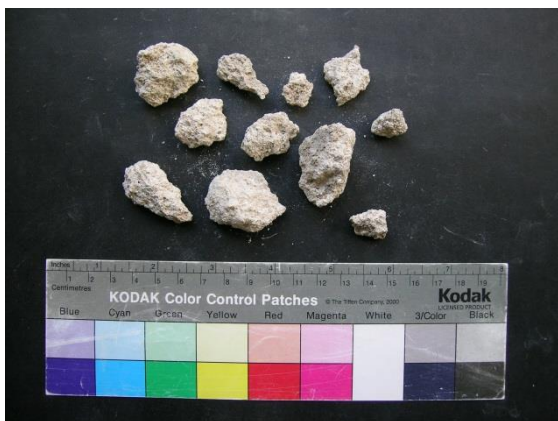


Figura II.9 – Amostra SJP1 (embasamento)

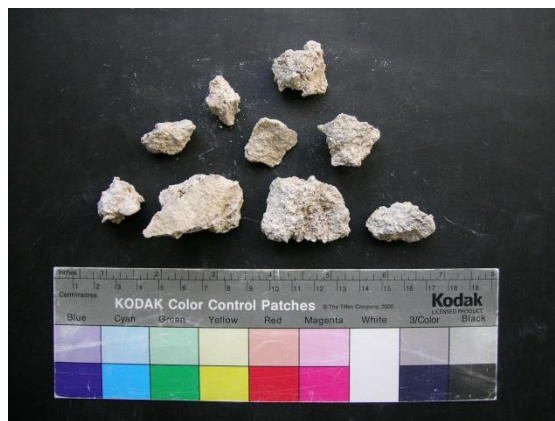


Figura II.10 – Amostra SJP2 (junta de silhares)

Argamassa de cal aparentemente compacta, cor esbranquiçada com algumas zonas de tonalidade mais escura. Os agregados são heterométricos e essencialmente siliciosos, mal calibrados e com grau de rolamento variando entre sub-anguloso a sub-rolado. Apresenta raros fragmentos cerâmicos e raras micas (brancas).

Argamassa de cal esbranquiçada a parda, compacta. Os agregados são essencialmente siliciosos quartzicos, ainda que ocorram raros fragmentos biogénicos (conchas de lamelibrânquios?). Apresenta raras micas e raros fragmentos cerâmicos. Identificou-se ainda, num dos fragmentos que compõem a amostra, um agregado anguloso, amarelo, com dimensão >1 cm de natureza calcarenítica. Os agregados são mal calibrados variando a forma de sub-rolados a sub-angulosos. A matriz ligante por vezes apresenta nódulos brancos de cal.

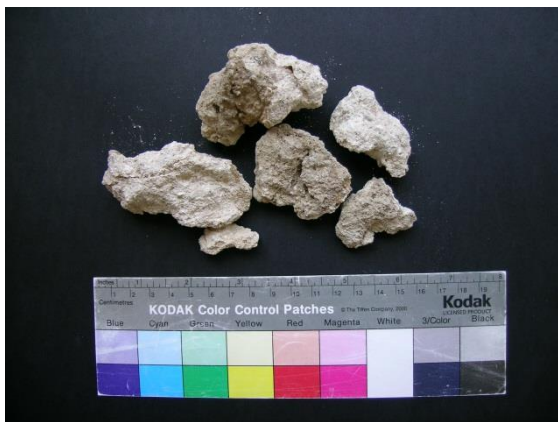


Figura II.11 – Amostra PSM1 (embasamento)



Figura II.12 – Amostra PSM2 (junta de silhares)

Argamassa de cal de cor esbranquiçada a parda, apresentando zonas de cor mais escura (superfícies de exposição/alteração?). Apresenta alguns nódulos de cal e fragmentos cerâmicos dispersos. Os agregados são heterométricos, maioritariamente de natureza siliciosa e carbonatada, sub-rolados.

Argamassa de cal de cor parda acinzentada, por vezes com zonas mais escurecidas (cinza escuro). Os agregados são medianamente calibrados a mal calibrados, de natureza siliciosa, com raras ocorrências de elementos biogénicos. Apresenta ainda vários fragmentos de calcário anguloso. Ocorrem micas brancas de reduzida dimensão e raros fragmentos cerâmicos. Vestígios de nódulos de cal.

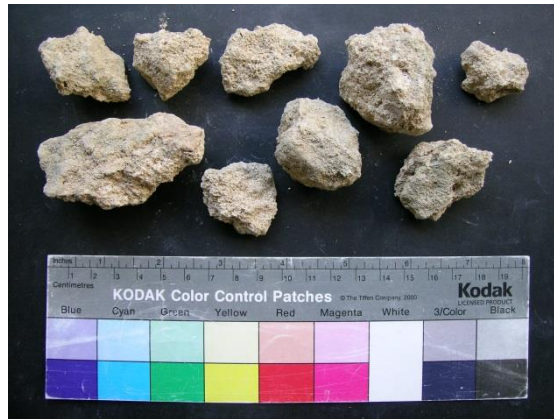


Figura II. 13 – Amostra RNA1 (embasamento)

Argamassa de cal, de cor parda acastanhada, com algumas zonas mais escuras, acinzentadas, pouco consistente. Os agregados são essencialmente siliciosos, mal calibrados, sub-angulosos a sub-rolados. Apresenta raros fragmentos cerâmicos e biogénicos (conquíferos). Nas zonas mais escuras apresenta alguma colonização biológica de coloração verde, eventualmente potenciada pela presença de águas de escorrência na zona onde foi extraída.

ANEXO III - Caracterização mineralógica (Difractogramas)

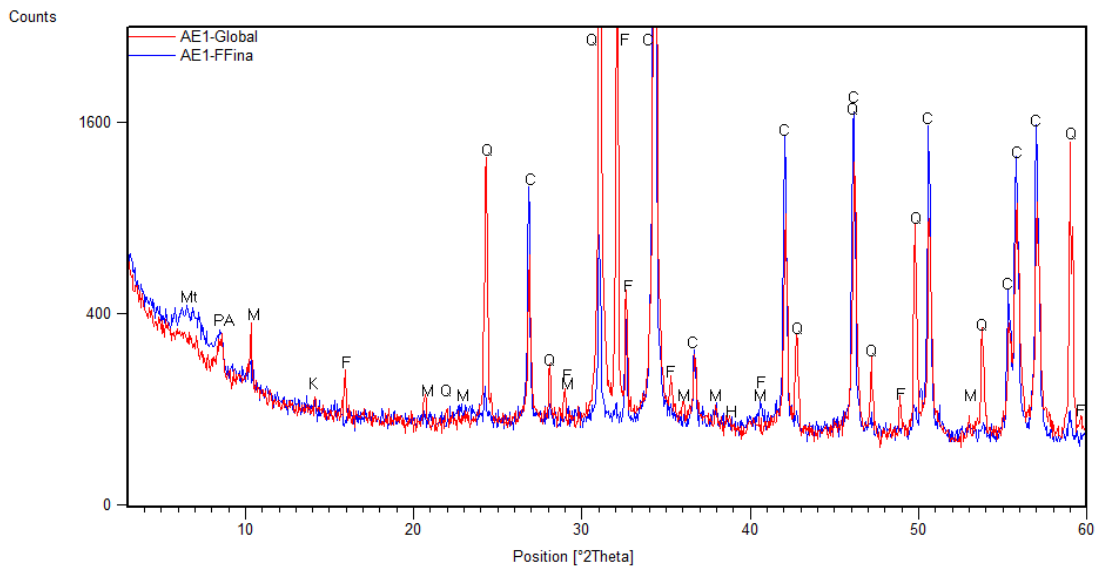


Figura III. 1 – Difractogramas das fracções global e fina da amostra AE1

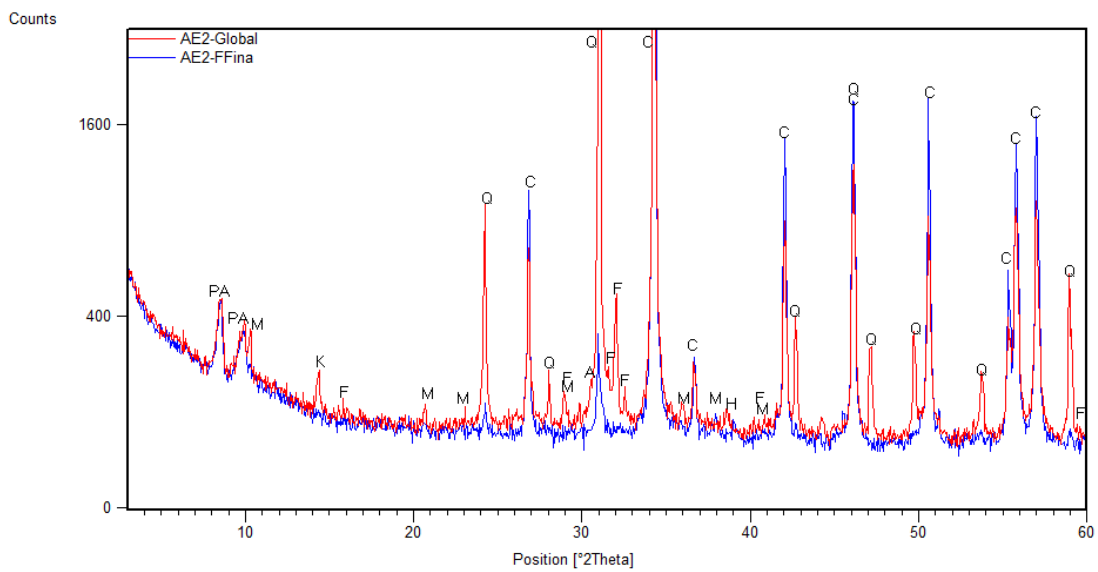


Figura III. 2– Difractogramas das fracções global e fina da amostra AE2

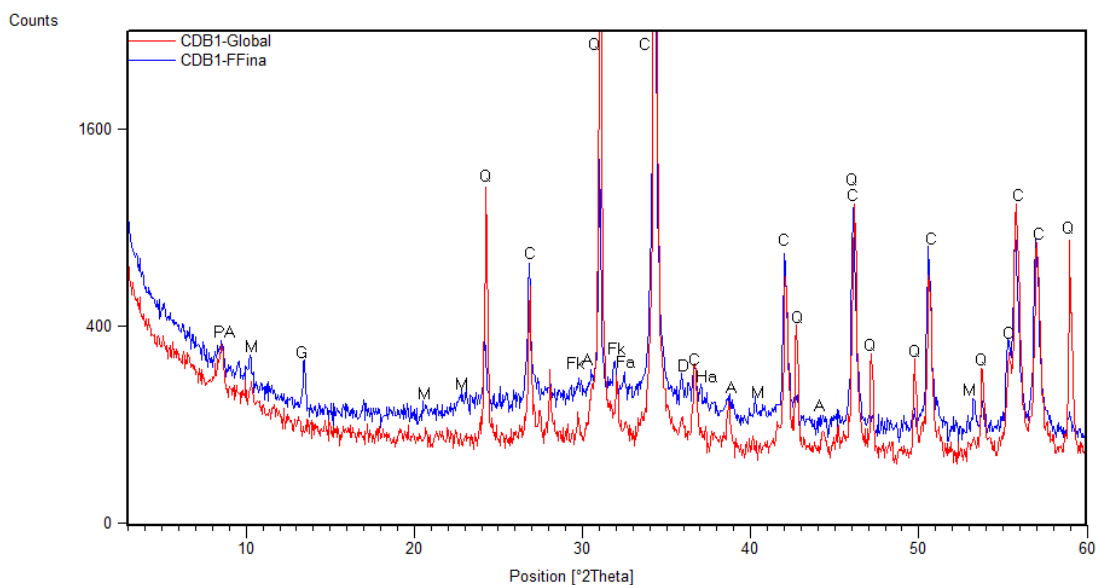


Figura III. 3 – Difractogramas das frações global e fina da amostra CDB1

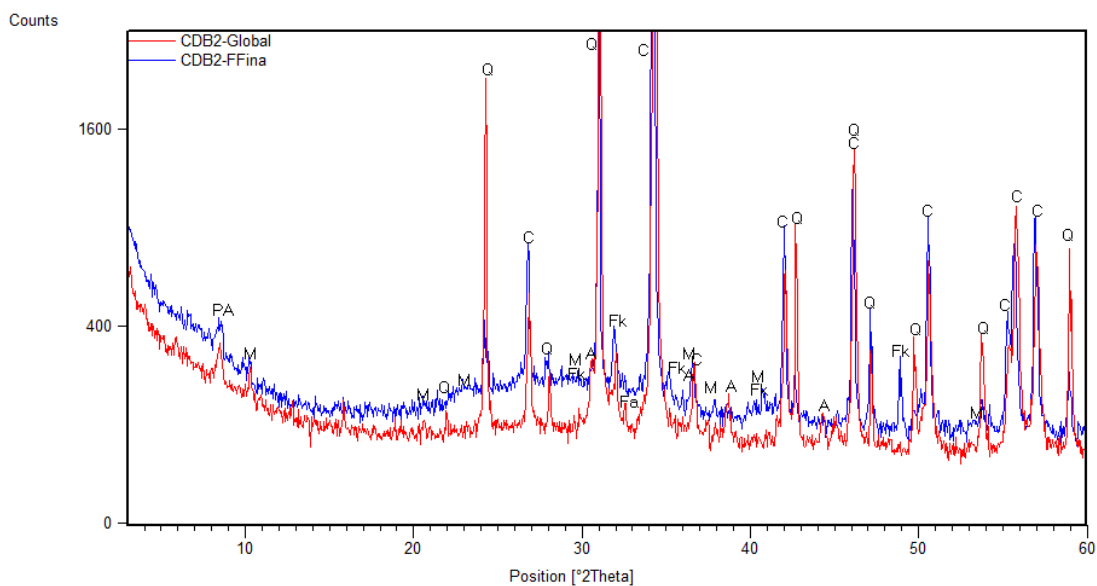


Figura III. 4 – Difractogramas das frações global e fina da amostra CDB2

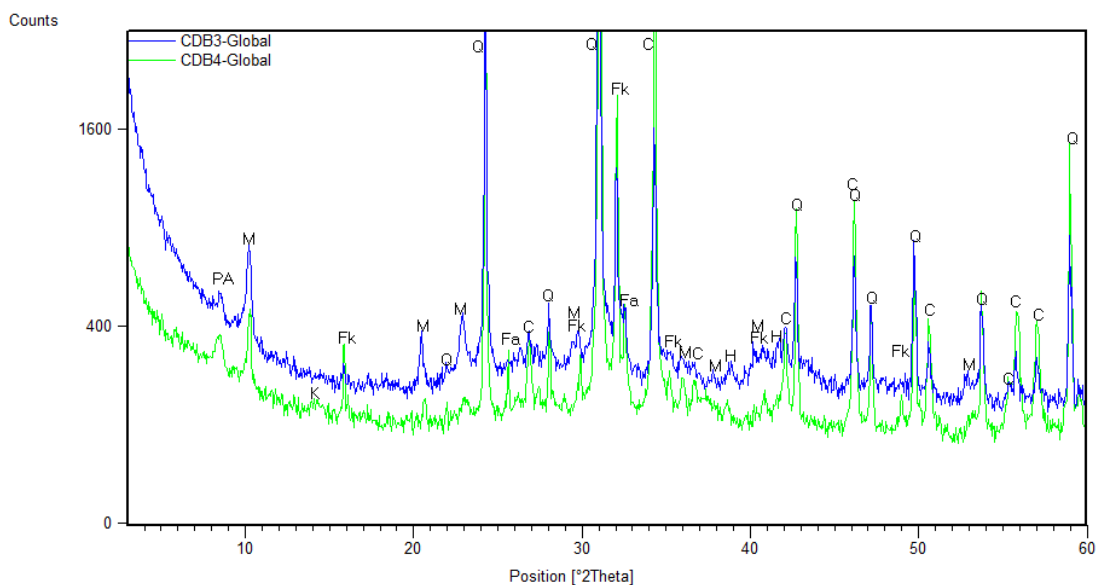


Figura III. 5 – Difractogramas das fracções globais das amostras CDB3 e CDB4

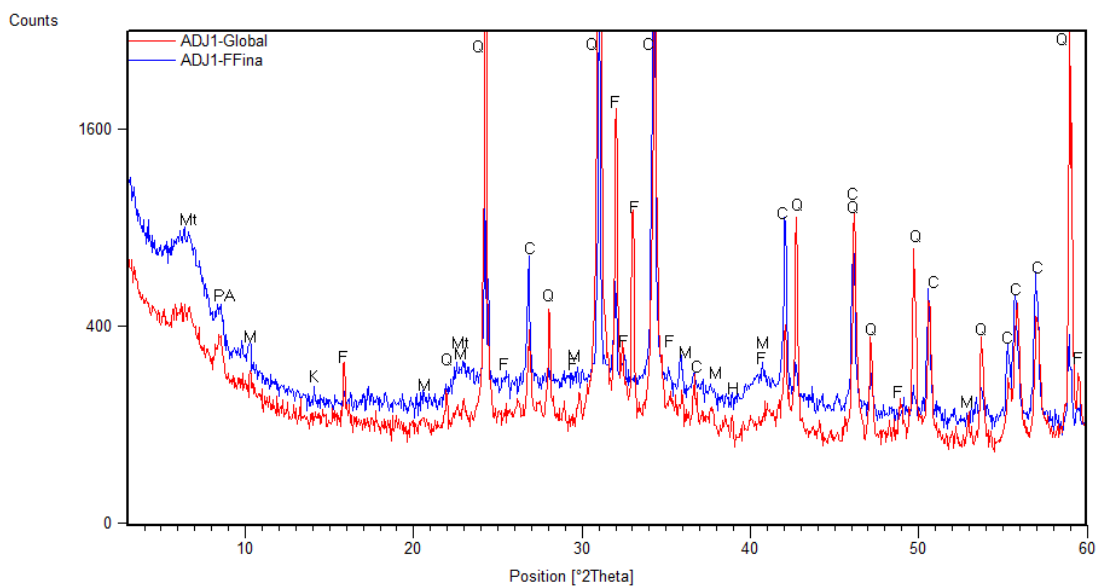


Figura III. 6 – Difractogramas das fracções global e fina da amostra ADJ1

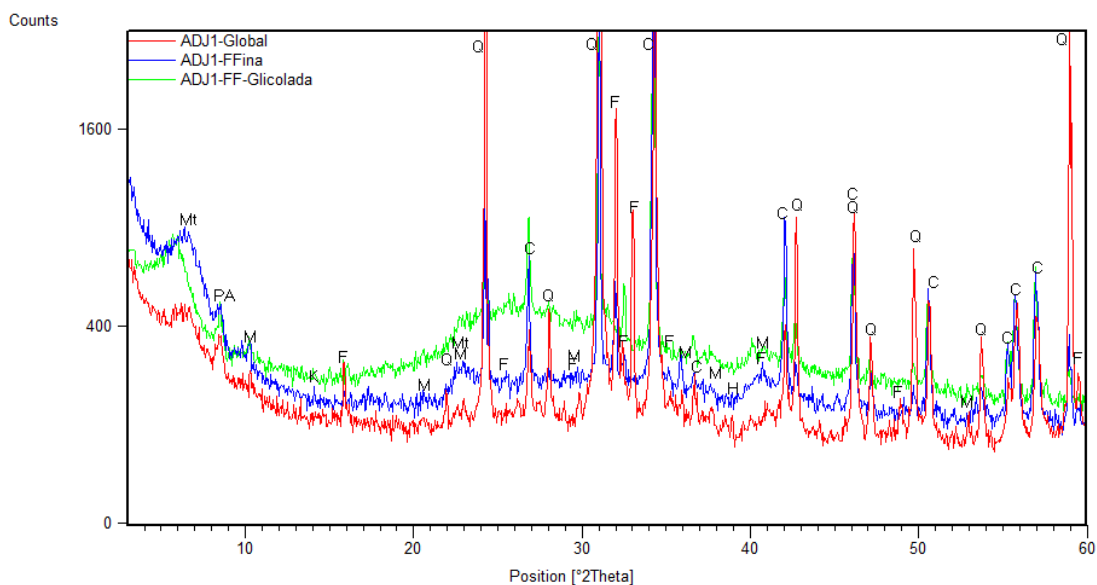


Figura III. 7 – Difractogramas das fracções global e fina e fina glicolada da amostra ADJ1

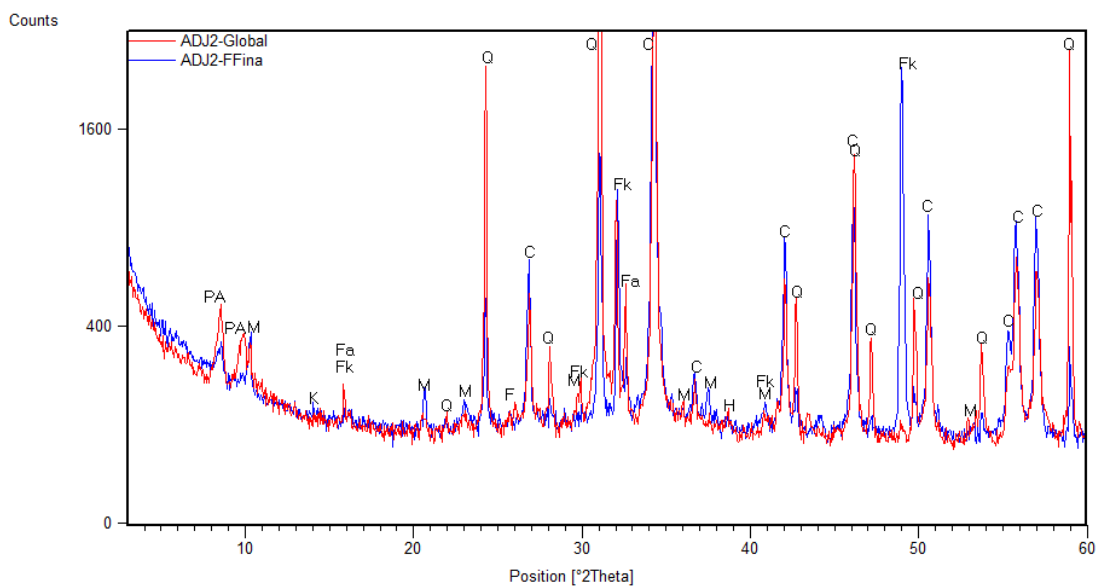


Figura III. 8 – Difractogramas das fracções global e fina da amostra ADJ2

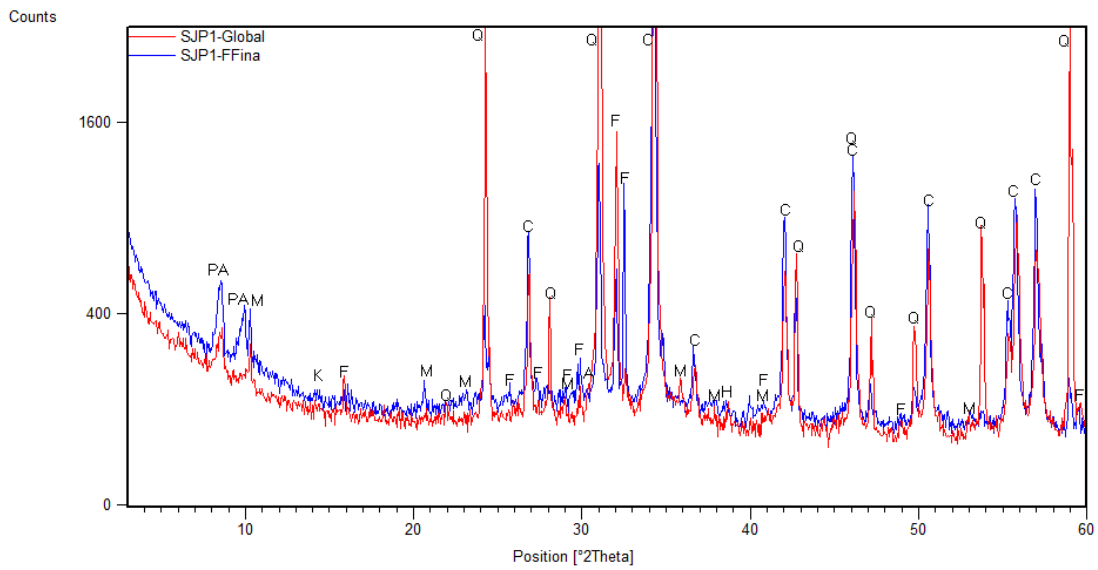


Figura III. 9 – Difractogramas das frações global e fina da amostra SJP1

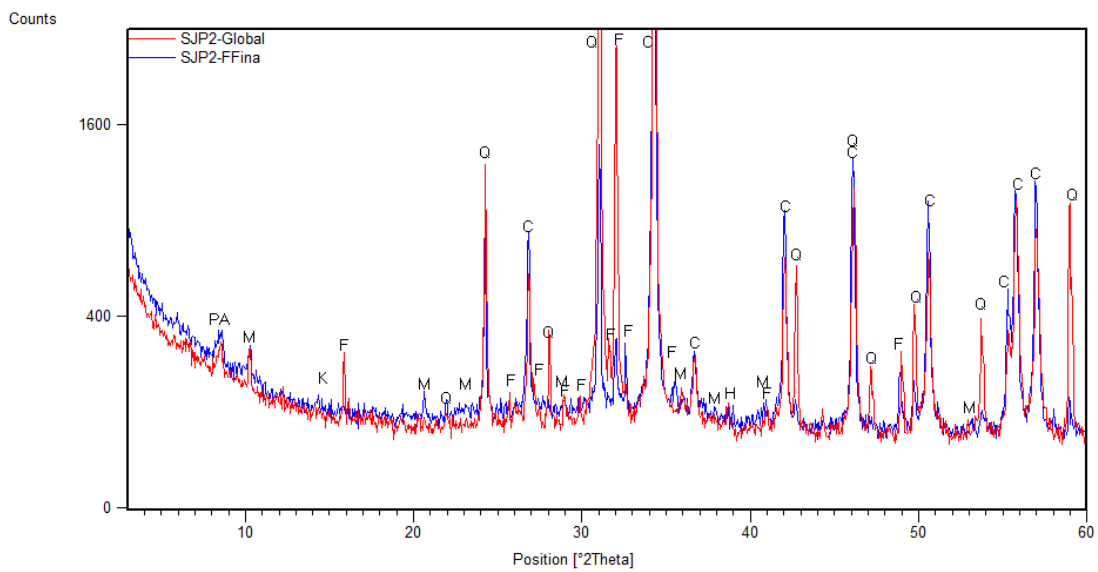


Figura III. 10 – Difractogramas das frações global e fina da amostra SJP2

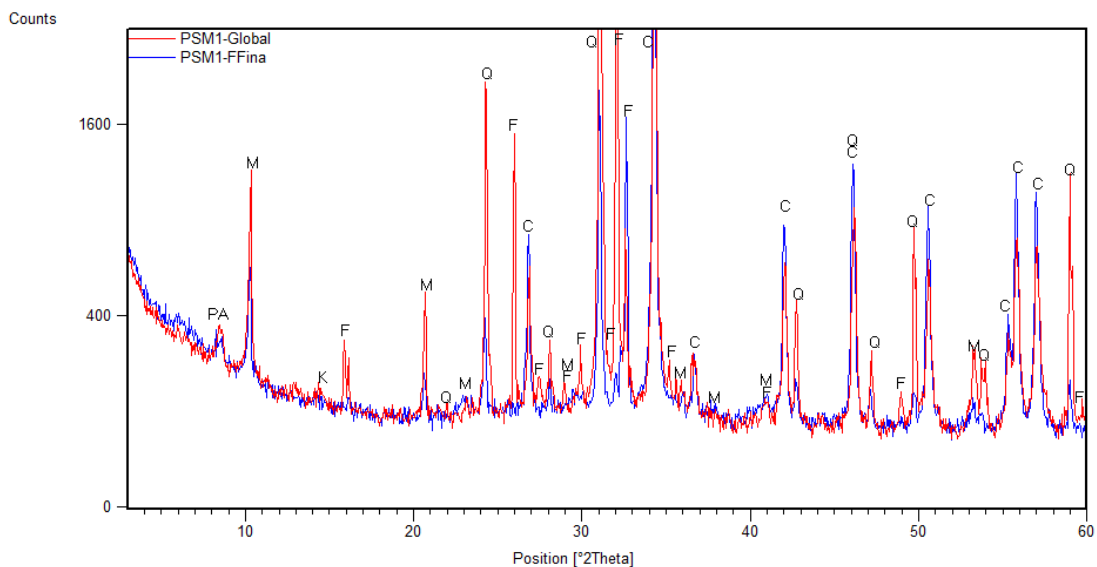


Figura III. 11 – Difractogramas das frações global e fina da amostra PSM1

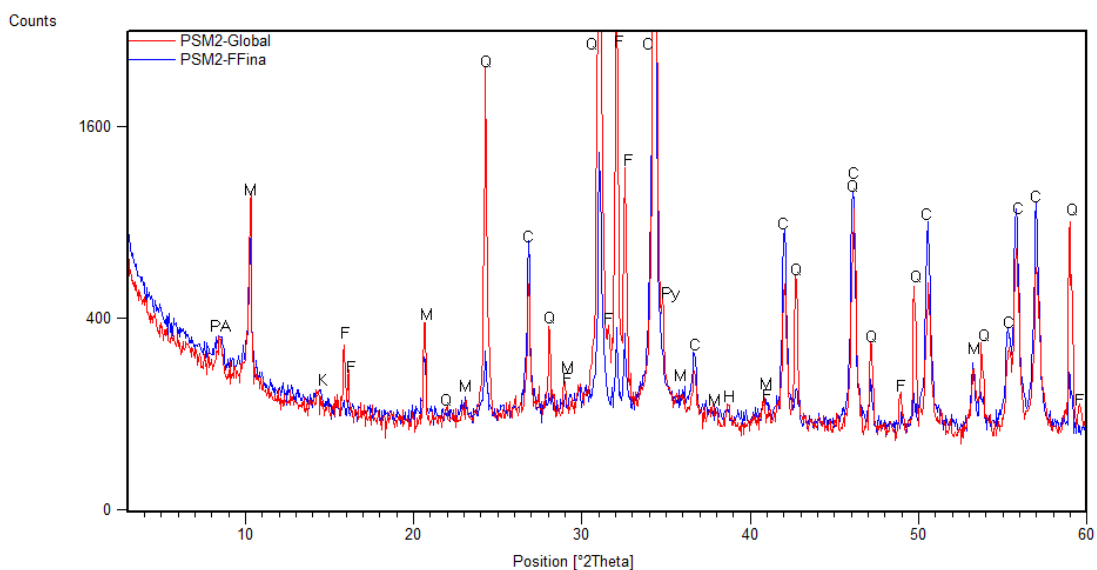


Figura III. 12 – Difractogramas das frações global e fina da amostra PSM2

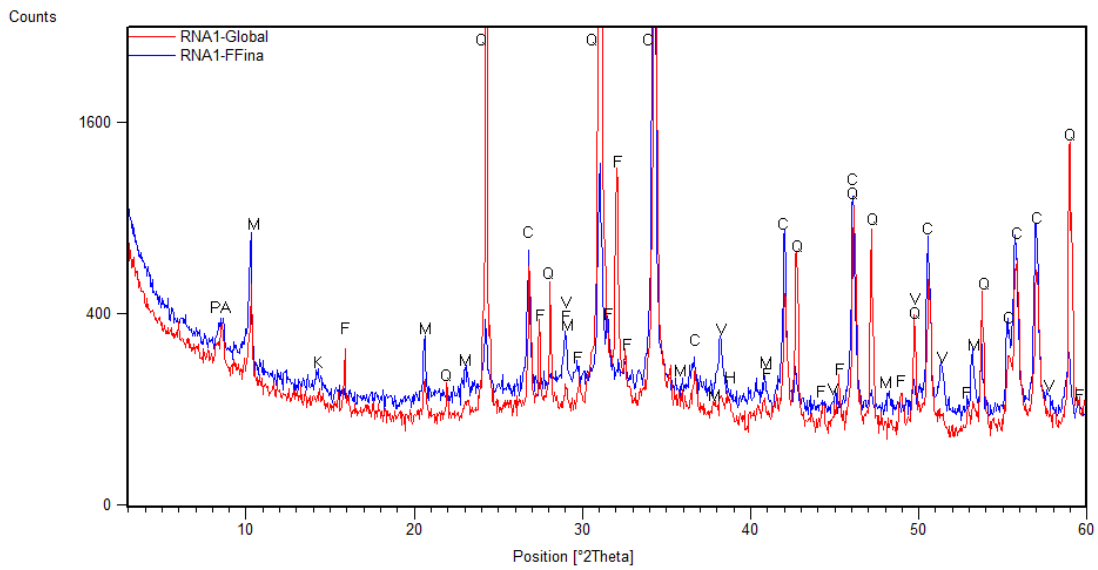


Figura III. 13 – Difractogramas das frações global e fina da amostra RNA1

Tabela III.1 – Correspondência entre notações e respectivos compostos cristalinos

Notação	Compostos identificados
A	Aragonite
C	Calcite
D	Dolomite
F	Outros feldspatos
Fa	Albite
Fk	Feldspato alcalino
G	Gesso
H	Hematite
Ha	Halite
K	Caulinite
M	Micas
Mt	Montmorilonite
Py	Piroxena
Q	Quartzo
V	Vaterite
PA	Porta-amostras

ANEXO IV – Caracterização térmica (Termogramas)

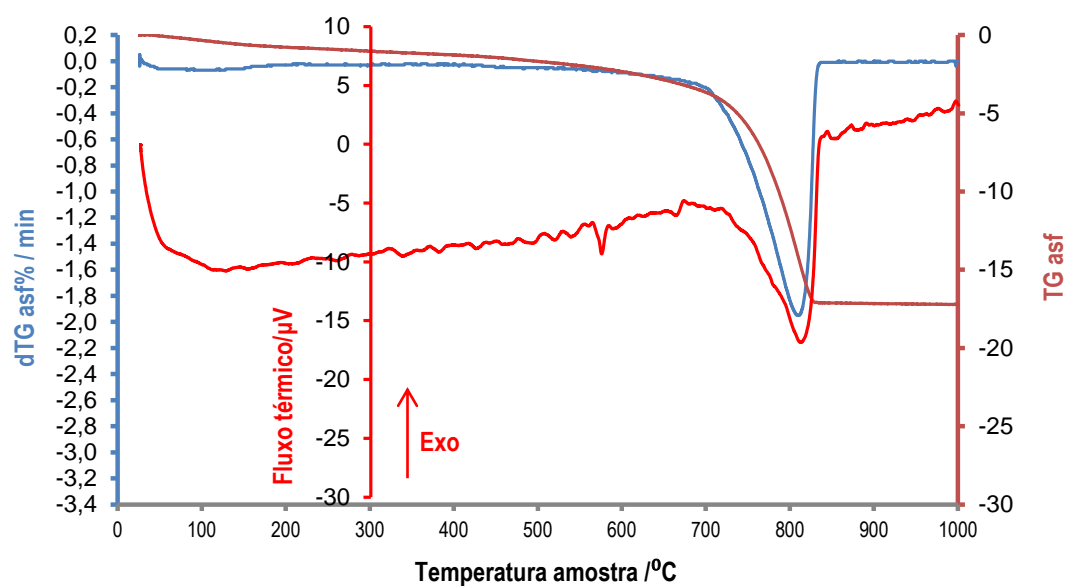


Figura IV. 1 – Registo ATG/DTG/ATD da fracção global da amostra AE1

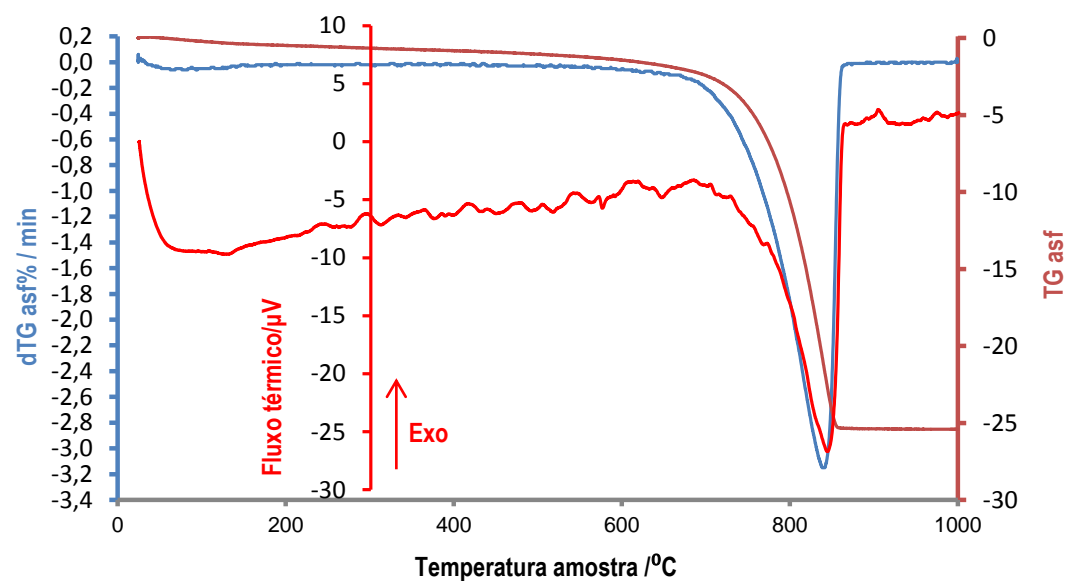


Figura IV. 2 – Registo ATG/DTG/ATD da fracção global da amostra AE2

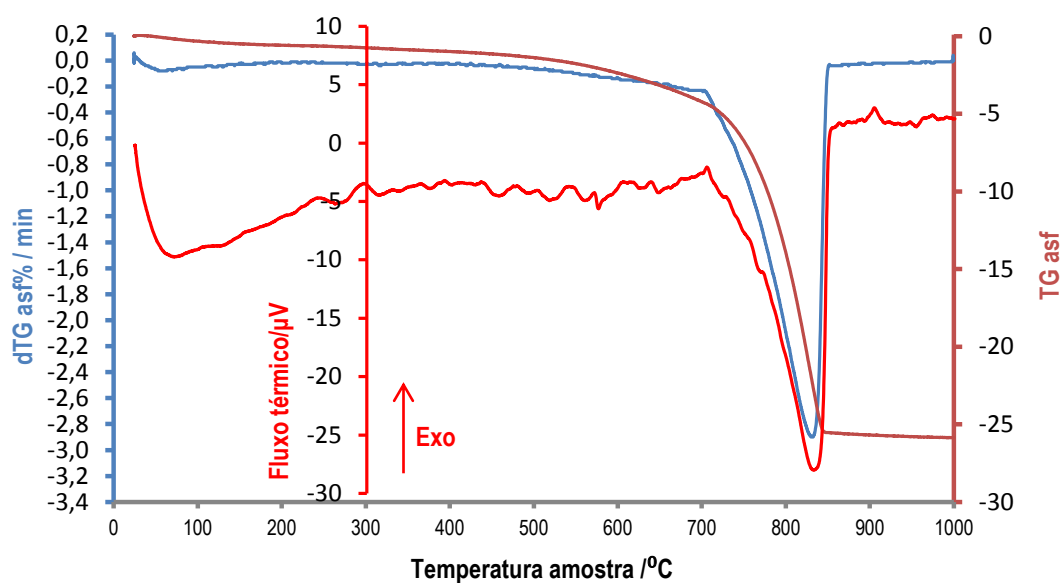


Figura IV. 3 – Registo ATG/DTG/ATD da fracção global da amostra CDB1

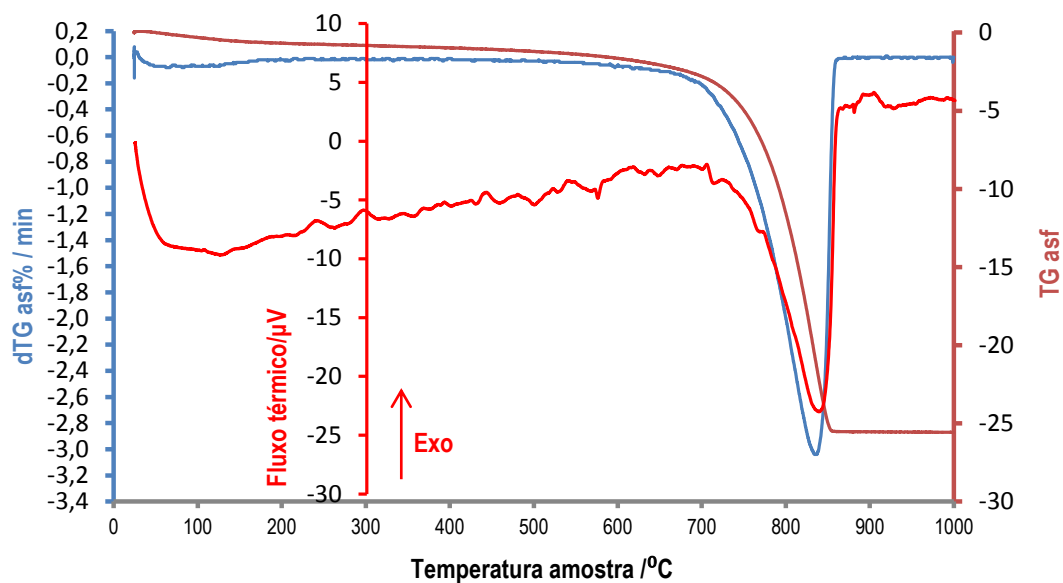


Figura IV. 4 – Registo ATG/DTG/ATD da fracção global da amostra CDB2

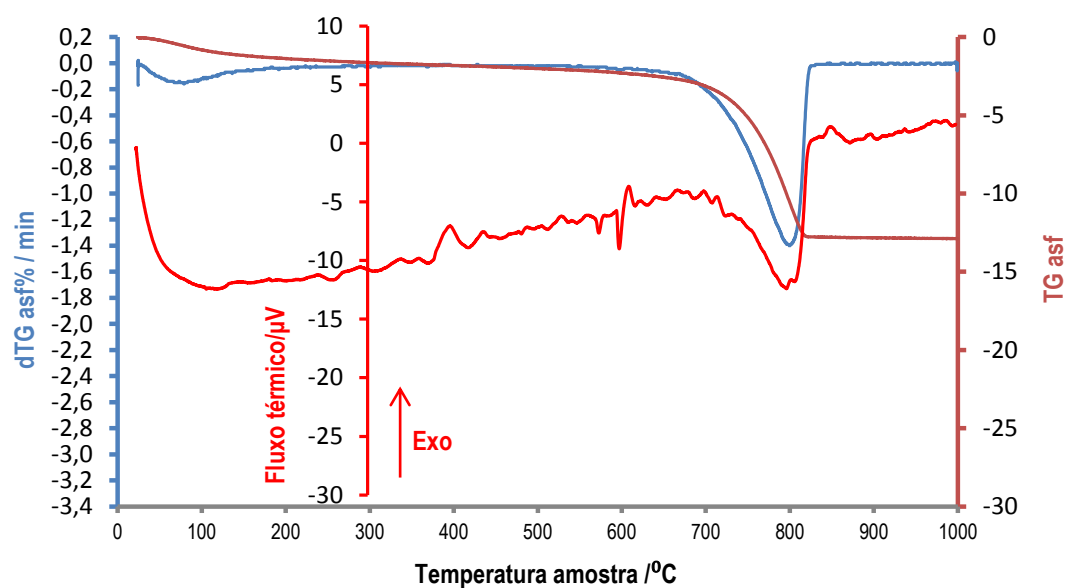


Figura IV. 5 – Registo ATG/DTG/ATD da fracção global da amostra ADJ1

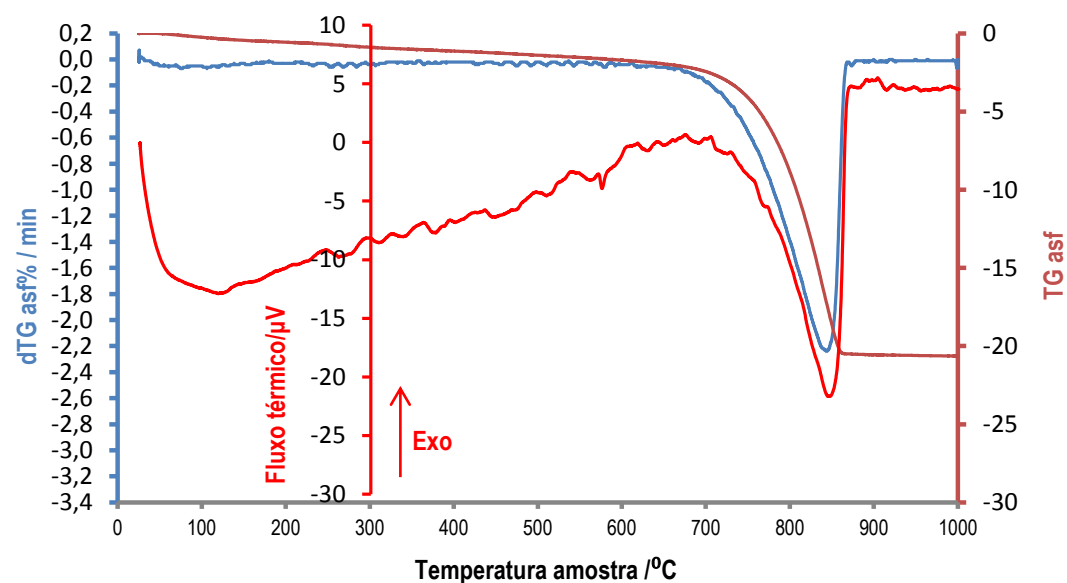


Figura IV. 6 – Registo ATG/DTG/ATD da fracção global da amostra ADJ2

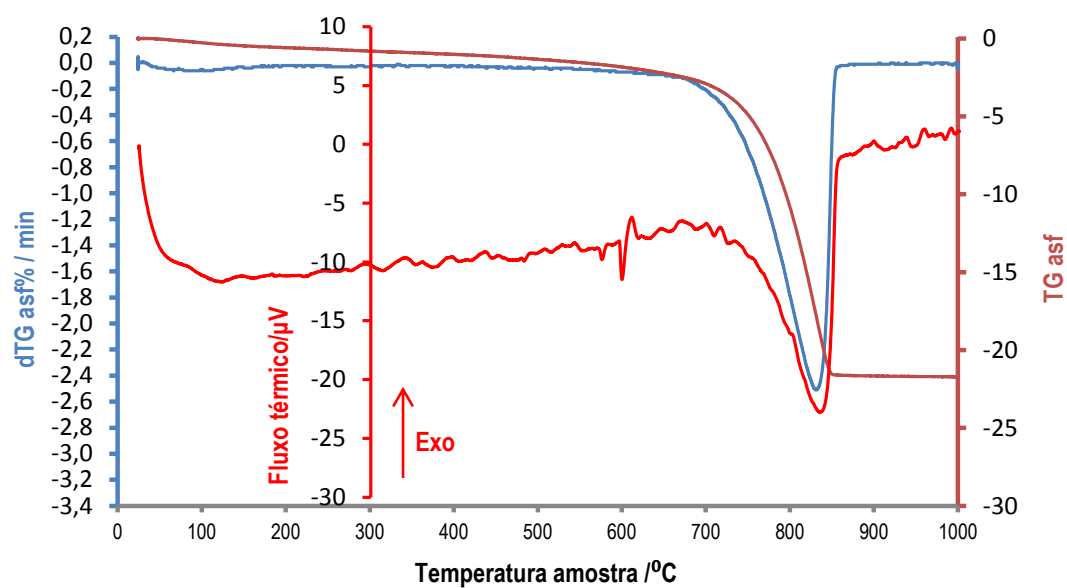


Figura IV. 7 – Registo ATG/DTG/ATD da fracção global da amostra SJP1

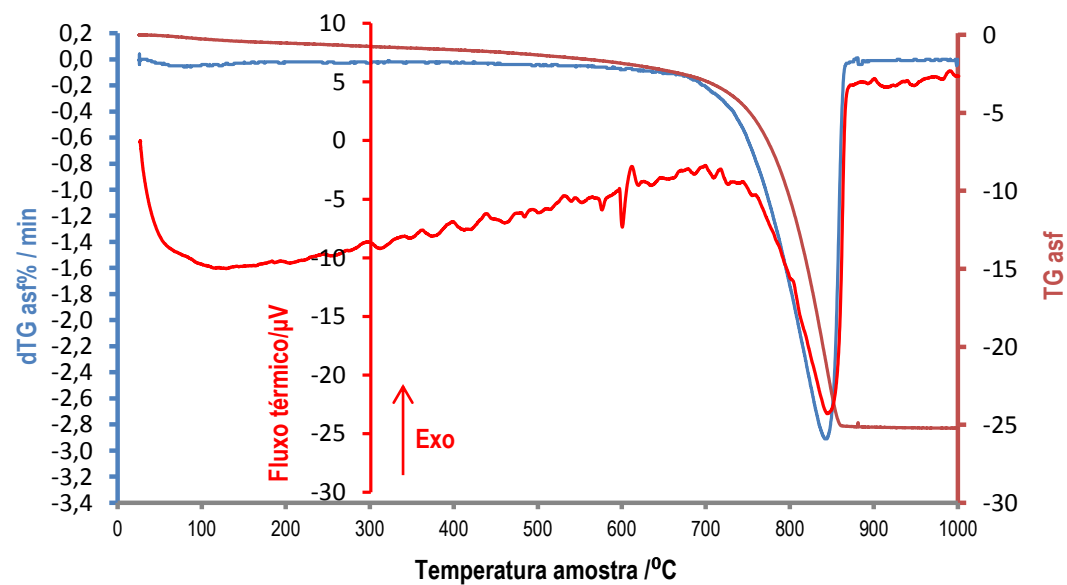


Figura IV. 8 – Registo ATG/DTG/ATD da fracção global da amostra SJP2

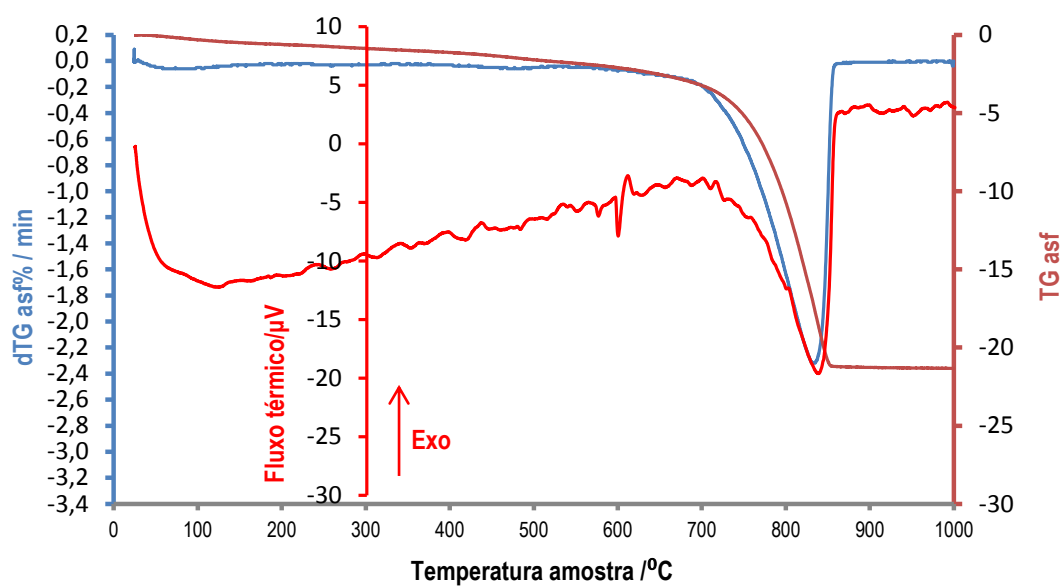


Figura IV. 9 – Registo ATG/DTG/ATD da fracção global da amostra PSM1

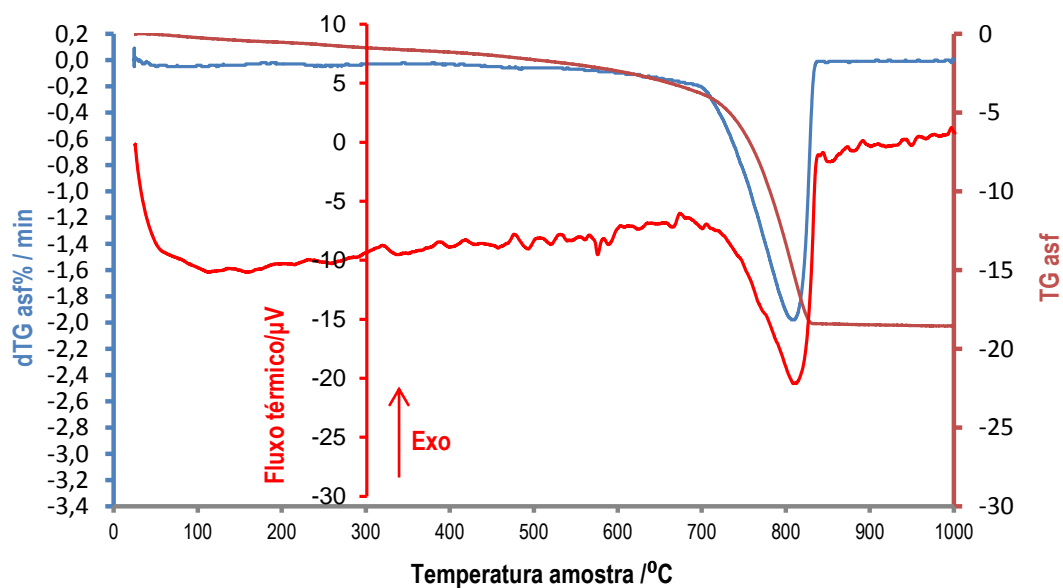


Figura IV. 10 – Registo ATG/DTG/ATD da fracção global da amostra PSM2

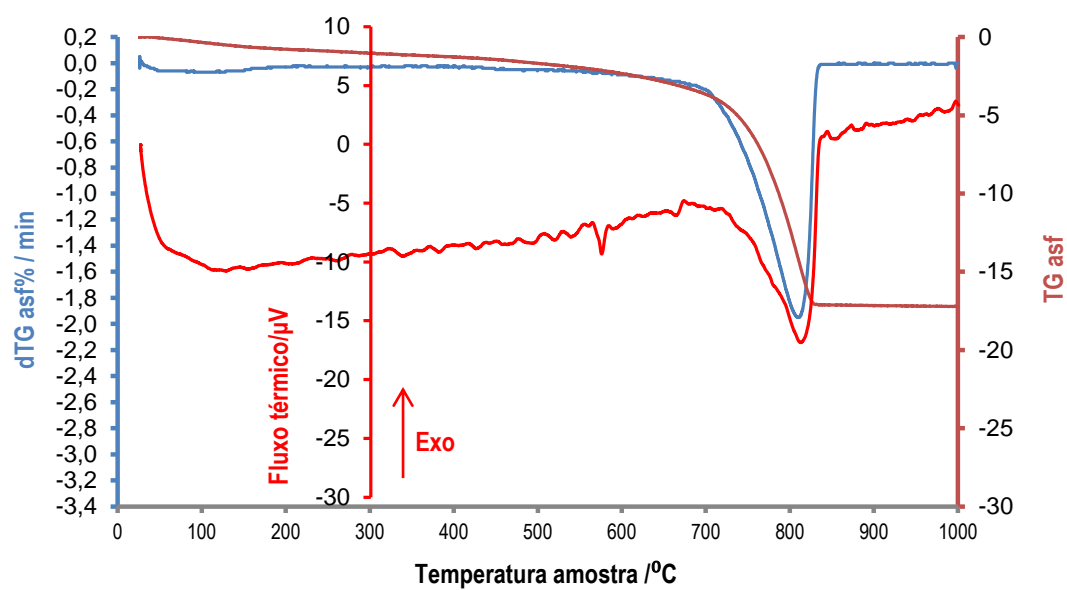


Figura IV. 11 – Registo ATG/DTG/ATD da fracção global da amostra RNA1